

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Použití komplexů vanadu a molybdenu jako aditiva do oxopolymeračně
zasychajících nátěrových hmot

Ing. Ondřej Preininger

Disertační práce

2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 28.5.2018

Ing. Ondřej Preininger

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval mému školiteli prof. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr. a školiteli specialistovi Ing. Janu Honzíčkovi, PhD. za jejich neocenitelné rady, a také za jejich jak profesionální, tak i lidský přístup v celém průběhu mého studia. Dále bych chtěl poděkovat všem zaměstnancům oddělení nátěrových hmot a organických povlaků. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat celé své rodině, která mě podporovala, jak materiálně, tak i duševně, po celou dobu mého studia.

ANOTACE

Tato disertace se zabývá studiem vlivu komplexů molybdenu a vanadu na zasychání na vzduchu schnoucích nátěrových hmot. Teoretická část je zaměřena na vlastnosti alkydových pryskyřic a podstatná část je zaměřena na autooxidační zasychání.

V praktické části je popsána příprava testovaných sloučenin. Tyto sloučeniny byly charakterizovány pomocí FTIR a EPR spektroskopií. V rámci disertace byly připraveny tři zcela nové komplexy, které byly charakterizovány pomocí monokrystalické rentgenové difrakční analýzy. Dále byl studován vliv těchto sloučenin na zasychání alkydových pryskyřic různých typů. Za tímto účelem byla použita celá řada experimentálních technik. Nejdůležitější z nich bylo měření kinetiky pomocí FTIR spektroskopie. Ze získaných výsledků je velmi dobře patrné, že komplexy vanadu mají velký potenciál nahradit v současné době používané sikativy na bázi kobaltu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Autooxidace, sikativy, molybden, vanad, FTIR, EPR

TITLE

The vanadium and molybdenum complexes as additives into oxopolymerization drying paints

ANNOTATION

This dissertation is focused on the study of the effect of complexes of molybdenum and vanadium on the drying of air-drying paints. The theoretical part is focused on the properties of alkyd resins and the substantial part of the theory is focused on autooxidation drying..

The practical part describes the preparation of test compounds. These compounds were characterized by FTIR and EPR spectroscopy. The three completely new complexes were prepared. These complexes were characterized by single crystal X-ray diffraction analysis. Furthermore, the effect of these compounds on the drying of alkyd resins of various types was studied. A number of experimental techniques have been used for this purpose. The most important of these was the measurement of kinetics using FTIR spectroscopy. From these studies, it is very clear that vanadium complexes have a great potential to replace the commonly used cobalt-based driers.

KEY WORDS

Autoxidation, dryers, molybdenum, vanadium, FTIR, EPR

OBSAH:

Úvod.....	14
1 Teorie.....	15
1.1 Na vzduchu schnoucí nátěrové hmoty.....	15
1.1.1 Jednoduché alkydy	15
1.1.2 Alkydy modifikované oleji.....	15
1.1.2.1 Jednostupňový postup přípravy alkydů.....	16
1.1.2.2 Dvoustupňový postup přípravy alkydů	16
1.1.2.3 Suroviny pro výrobu alkydů.....	16
1.1.2.4 Vlastnosti a použití modifikovaných alkydů.....	19
1.1.3 Alkydové emulze.....	19
1.1.4 Epoxyesterové pryskyřice.....	20
1.2 Oxopolymerační zasychání alkydové pryskyřice	20
1.3 Sikativy.....	25
1.3.1 Primární sikativy	27
1.3.1.1 Kobaltnaté sikativy.....	28
1.3.1.2 Manganaté sikativy.....	28
1.3.1.3 Železnaté sikativy	29
1.3.1.4 Cerité sikativy.....	29
1.3.1.5 Nové sikativační systémy	29
1.3.2 Sekundární sikativy	31
1.3.3 Pomocné sikativy.....	33
1.3.4 Kombinované sikativy.....	33
1.4 Sikativy s obsahem vanadu	34
2 Experimentální část	36
2.1 Použité chemikálie.....	36
2.2 Příprava sloučenin	37

2.2.1	Příprava síranu vanadylu (VOSO ₄)	37
2.2.2	Příprava oxo-bis(pentan-2,4-dionato)vanadičného komplexu [VO(acac) ₂ , VO-1] 37	
2.2.3	Příprava oxo-bis(1-fenylbutan-1,3-dionato)vanadičného komplexu [VO(ba) ₂ , VO-2]	37
2.2.4	Příprava oxo-bis(1,3-difenylpropan-1,3-dionato)vanadičného komplexu [VO(dba) ₂ , VO-3]	38
2.2.5	Příprava oxo-bis (3-methylpentan-2,4-dionato)vanadičného komplexu [VO(Me- acac) ₂ , VO-4]	38
2.2.6	Příprava oxo-bis(3-ethylpentan-2,4-dionato)vanadičného komplexu [VO(Et- acac) ₂ , VO-5]	38
2.2.7	Příprava oxo-bis(3- <i>n</i> -butylpentan-2,4-dionato)vanadičného komplexu [VO(Bu- acac) ₂ , VO-6]	38
2.2.8	Příprava oxo-bis(3- <i>n</i> -hexylpentan-2,4-dionato)vanadičného komplexu [VO(Hex- acac) ₂ , VO-7]	39
2.2.9	Příprava oxo-bis(3- <i>n</i> -oktyl-pentan-2,4-dionato)vanadičného komplexu [VO(Oct- acac) ₂ , VO-8]	39
2.2.10	Příprava 2-ethylhexanoátu vanadylu [VO(octocat) ₂ , VO-9]	40
2.3	Příprava modelových nátěrových filmů	40
2.4	Experimentální metody	41
2.4.1	Měření doby zasychání pomocí hrotu	41
2.4.2	Měření relativní tvrdosti nátěrových filmů	41
2.4.3	FTIR spektroskopie	41
2.4.3.1	FTIR spektrometr	42
2.4.3.2	FTIR spektrometr s ATR technikou	42
2.4.3.3	Měření kinetiky autooxidace pomocí FTIR spektroskopie	43
2.4.4	EPR spektroskopie	44
2.4.4.1	Měření EPR spekter testovaných systémů	46
3	Výsledky a diskuze	48

3.1	2-etylhexanoát kobaltnatý (Co - Nuodex)	48
3.2	$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$ -(Mo-1)	54
3.3	Vanadyl acetylacetonát a jeho deriváty (VO-1, VO-2, VO-3)	62
3.4	Substituované vanadyl acetylacetonáty (VO-4 - 8)	72
3.5	2-etylhexanoát vanadylu (VO-9)	89
4	Závěr	102
5	Literatura	104

SEZNAM OBRÁZKŮ:

Obrázek 1: Struktura triglyceridu, kde R ₁ , R ₂ a R ₃ jsou řetězce mastných kyselin	17
Obrázek 2: Tvorba hydroperoxidů během autooxidace v alkydové pryskyřici	22
Obrázek 3: Průběh autooxidace lipidů	22
Obrázek 4: β-štěpení alkoxy radikálů na nízkomolekulární produkty	23
Obrázek 5: Foto-citlivá autooxidace 3,6-nonadienu	24
Obrázek 6: Tvorba pevné sítě alkydových pryskyřic	25
Obrázek 7: Nejčastěji používané karboxyláty pro výrobu kovových mýdel	26
Obrázek 8: Navrhovaná struktura klastru $[M^{3+}O(O_2CR)_6L_3]^{n+}$	30
Obrázek 9: Chemická struktura substituovaných methylferrocenu	31
Obrázek 10: Schematické znázornění příčných vazeb vznikajících působením sikativů na bázi hliníku	32
Obrázek 11: Struktura vanadylového sikativu navrženého pro tiskařské inkousty	35
Obrázek 12: Chemická struktura Co - Nuodex	48
Obrázek 13: Struktura Mo-1	54
Obrázek 14: Struktura testovaných sloučenin	62
Obrázek 15: ORTEP diagram molekuly VO-6	75
Obrázek 16: ORTEP diagram molekuly VO-7	75
Obrázek 17: ORTEP diagram molekuly VO-8	75
Obrázek 18: Chemická struktura VO-9 a Co – Nuodex	89
Obrázek 19: Infračervené spektrum A) VO-9; B) 2-etylhexanová kyselina	89

SEZNAM TABULEK:

Tabulka 1: Kovy používané jako sikativy	27
Tabulka 2: Kombinace sikativ pro různé pojivové systémy	34
Tabulka 3: Doby zasychání (τ) a relativní tvrdosti alkydových filmů s Co - Nuodex při různých koncentracích	49
Tabulka 4: FTIR rychlostní konstanty a indukční periody pro autooxidaci EL katalyzovanou Co - Nuodex	50
Tabulka 5: Sikativační aktivita Co - Nuodex pro různé alkydové pryskyřice měřená pomocí IR spektroskopie	52
Tabulka 6: Doby zasychání (τ) a relativní tvrdost (H_{rel}) alkydových filmů obsahující Mo-1 a Co - Nuodex	56

Tabulka 7: Doby zasychání (τ) a relativní tvrdost (H_{rel}) alkydových filmů obsahující Mo-oktoat a Co - Nuodex	57
Tabulka 8: FTIR rychlostní konstanty a indukční periody pro autooxidaci EL katalyzovanou Mo-1 a Co - Nuodex	58
Tabulka 9: Sikativační aktivita Mo-1 a Co - Nuodex v tenké alkydové vrstvě měřená pomocí FTIR spektroskopie.....	59
Tabulka 10: Doba zasychání (τ) a relativní tvrdost (H_{rel}) alkydových filmů sikativovaných testovanými sloučeninami při různých koncentracích.....	63
Tabulka 11: Sikativační aktivita VO-1, VO-2 a VO-3 v tenké alkydové vrstvě měřená pomocí FTIR spektroskopie.....	66
Tabulka 12: A-tenzor (v 10^{-4} T) a g-faktor pro testované V(IV) sloučeniny.	70
Tabulka 13: Změna barevnosti filmu použitím VO-1-3 jako sikativů.....	72
Tabulka 14: Vybrané délky vazeb (Å) a úhly vazeb (stupně)	74
Tabulka 15: Doba zasychání (τ) a relativní tvrdost (H_{rel}) alkydových filmů (S40) sikativovaných VO-4-8 při různých koncentracích	77
Tabulka 16: Doba zasychání (τ) a relativní tvrdost (H_{rel}) alkydových filmů (S50) sikativovaných VO-4-8 a Co - Nuodex při různých koncentracích.....	79
Tabulka 17: Doba zasychání (τ) a relativní tvrdost (H_{rel}) alkydových filmů (S60) sikativovaných VO-4-8 a Co - Nuodex při různých koncentracích.....	83
Tabulka 18: Sikativační aktivita VO-6-8 v tenké alkydové vrstvě měřená pomocí FTIR spektroskopie	84
Tabulka 19: A-tenzor (v 10^{-4} T) a g-faktor pro testované oxovanadičné sloučeniny	87
Tabulka 20: Doba zasychání (τ) a relativní tvrdost (H_{rel}) alkydových filmů sikativovaných VO-9 při různých koncentracích.....	91
Tabulka 21: Efekt MEKO na sikativační aktivitu VO-9	94
Tabulka 22: Sikativační aktivita VO-9 v tenké alkydové vrstvě měřená pomocí FTIR spektroskopie	96
Tabulka 23: Konstanty hyperjemného štěpení (10^{-4} T) a g faktor VO-9.....	99
Tabulka 24: Změna barevnosti filmu použitím VO-9 jako sikativu.	101

SEZNAM SCHÉMAT:

Schéma 1: Syntéza L ₁ a L ₂	73
Schéma 2: Syntéza L ₃ -L ₅	73
Schéma 3: Syntéza vanadylových komplexů.....	73

SEZNAM GRAFŮ:

Graf 1: Vývoj relativní tvrdosti v závislosti na čase pro Co - Nuodex a různé alkydy	51
Graf 2: Změna IR spektra alkydových pryskyřic s obsahem Co - Nuodex v oblasti 3008 cm ⁻¹	53
Graf 3: Změna IR spektra alkydových pryskyřice s obsahem Co - Nuodex v oblasti 1011-947 cm ⁻¹	54
Graf 4: Vývoj relativní tvrdosti alkydových filmů s obsahem Mo-1 a Co - Nuodex. (A) celková koncentrace kovu 0,1 hm. %. (B) celková koncentrace kovu 0,05 hm. %. Číselná legenda představuje hmotnostní poměry Mo:Co ve směsných sikativačních systémech.	57
Graf 5: Snižování koncentrace EL použitím studovaných katalytických systémů, při celkové koncentraci kovu 0,1 hm. %. Číselná legenda představuje hmotnostní poměry Mo:Co ve směsných sikativačních systémech	58
Graf 6: Časová závislost změny v IR spektru alkydové pryskyřice	60
Graf 7: A) Časově závislá změna IR spektra v oblasti vibrací OH skupin. B) Rozdílné působení Mo-1 a Co - Nuodex na tvorbu hydroperoxidů.....	61
Graf 8: Relativní tvrdost modelových filmů s obsahem testovaných sloučenin o různých koncentracích	64
Graf 9: Změna IR spektra alkydové pryskyřice v oblasti 3008 cm ⁻¹	68
Graf 10: Změna IR spektra alkydové pryskyřice v oblasti 1011-947 cm ⁻¹	69
Graf 11: EPR spektra A) VO-1; B) VO-2; C) VO-3	71
Graf 12: Relativní tvrdost modelových filmů s obsahem testovaných sloučenin o různých koncentracích	78
Graf 13: Relativní tvrdost modelových filmů s obsahem testovaných sloučenin o různých koncentracích	82
Graf 14: Změna IR spektra alkydových pryskyřice v oblasti 3008 cm ⁻¹ sikativovaných sloučenin VO-6 - 8 a Co - Nuodex	85
Graf 15: Změna IR spektra alkydových pryskyřice v oblasti 1011-947 cm ⁻¹ sikativovaných sloučeninami VO-6 - 8 a Co - Nuodex	86
Graf 16: EPR spektra: A) VO-6, B) VO-7, C) VO-8	88

Graf 17: Relativní tvrdost alkydových pryskyřic sikativovaných VO-9 a Co - Nuodex o různých koncentracích	92
Graf 18: Relativní tvrdost modelových filmů s obsahem VO-9 a MEKO	94
Graf 19: Změna IR spektra alkydových pryskyřic v oblasti 3008 cm^{-1} , sikativovaných VO-9 a Co - Nuodex	97
Graf 20: Změna IR spektra alkydových pryskyřic v oblasti $1011\text{-}947\text{ cm}^{-1}$, sikativovaných VO-9 a Co - Nuodex	98
Graf 21 EPR spektra A) S40; B) S50; C) S60; D) T50	100

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

A	konstanta hyperjemného štěpení
a.u.	arbitr unit
AAS	atomová absorpční spektrometrie
acac	acetylaceton
A_o	absorbance v čase 0
AsA6p	6-O-palmitoyl-1-askorbová kyselina
A_t	absorbance v čase t
ATR	attenuated total reflection
B	magnetická indukce
ba	benzoylaceton
Bu	butyl
Cp	cyklopentadienyl
dba	dibenzoylaceton
DPPH	di(fenyl)-(2,4,6-trinitrofenyl)iminoazanium
EL	etyl linoleát
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
ESI-MS	elektrospray ionizační hmotnostní spektrometrie
Et	etyl
FAR	daleká oblast infračerveného záření
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovskou transformací
g_e	faktor volného elektronu
h	Planckova konstanta
h	hodina
hex	hexyl
hm.	hmotnostní
$H_{rel;100d}$	relativní povrchová tvrdost měřená po 100 dnech
$H_{rel;10d}$	relativní povrchová tvrdost měřená po 10 dnech
IP	indukční perioda
IR	infračervené záření
iso	isotropní
$k_{CH;max}$	maximální rychlostní konstanta úbytku C-H vazeb v substrátu
L	ligand
M	kov
Me	methyl
MEKO	metyl etyl ketoxim

min	minuta
MIR	střední oblast infračerveného spektra
MeTACN	1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane
Mo-1	η^3 -(allyl)(η^5 -Cp)Mo(CO) ₂
M _s	magnetické spinové číslo
NIR	blízká oblast infračerveného spektra
NMR	nukleární magnetická rezonance
Oct	oktyl
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
REACH	registrace, evaluace, autorizace a omezování chemických látek
RTG	rentgen
S40	alkydová pryskyřice modifikovaná sójovým olejem o krátké olejové délce
S50	alkydová pryskyřice modifikovaná sójovým olejem o střední olejové délce
S60	alkydová pryskyřice modifikovaná sójovým olejem o dlouhé olejové délce
<i>t</i>	čas
T50	alkydová pryskyřice modifikovaná talovým olejem o střední olejové délce
<i>t</i> _{konj.}	čas, kdy byla dosažena nejvyšší koncentrace dvojných konjugovaných vazeb v systému
<i>t</i> _{max}	čas kdy bylo dosaženo $k_{CH_2;max}$
β_e	Bohrův magneton
Δa^*	změna na ose zelená-červená
Δb^*	změna na ose modrá-žlutá
ΔE	změna energie
ΔH	změna entalpie
ΔL^*	změna světelnosti
Δt	změna teploty
τ_1	doba zasychání do prvního stupně
τ_2	celková doba zasychání
ν	frekvence záření

ÚVOD

Nátěrové hmoty nalézají v současné době široké uplatnění v celé škále průmyslových odvětví. V poslední době díky zvyšujícím se cenám fosilních zdrojů roste poptávka po materiálech z obnovitelných zdrojů. V oboru nátěrových hmot mají velké zastoupení oxidačně zasychající nátěrové hmoty. Pojivová složka těchto nátěrových hmot je schopna reagovat se vzdušným kyslíkem a bez přídavku jiných tvrdidel tak vytvářet pevný a nerozpustný film. Jednou ze složek těchto nátěrových hmot je řetězec nenasycené mastné kyseliny z rostlinných olejů. Díky dvojné vazbě v nenasycené mastné kyselině je pojivo schopné reagovat se vzdušným kyslíkem a následné reakce vedou k vytvoření rigorózní trojrozměrné struktury. Tyto reakce probíhají sice samovolně, ale jen nízkou rychlostí. Nátěrové hmoty by tak zasychaly velmi dlouhou dobu, což by znamenalo neúnosně dlouhé doby, než by nátěr získal potřebné mechanické vlastnosti. Proto se tyto reakce urychlují použitím katalyzátorů (tzv. sikativů). V současné době jsou nejčastěji používané sikativy na bázi kobaltnatých sloučenin, a to hlavně 2-ethylhexanoát kobaltnatý (oktoát kobaltnatý). Jeho výhodou je hlavně vysoká katalytická aktivita, barevná stálost a také cenová dostupnost. Mohlo by se tak zdát, že na tomto poli není třeba dalšího výzkumu. Nicméně kobaltnaté sikativy jsou v hledáčku evropské legislativy REACH a v roce 2012 byly kobaltnaté karboxyláty klasifikované kobalt REACH konsorciem jako CMR2-reprotoxické a v budoucnu by mohly být překlasifikovány jako karcinogeny třídy 1B, což by vedlo k zákazu použití těchto sloučenin. To tak stimuluje tlak na výzkum a vývoj nových bez kobaltnatých sikativačních systémů, nebo alespoň k snížení používaného množství kobaltnatých sikativ. V současné době jsou již sice známy bez kobaltnaté sikativy na bázi manganu, železa a vanadu. Většina z nich trpí několika nedostatky jako je nízká aktivita při pokojové teplotě, intenzivní zabarvení a nízká rozpustnost v alkydových pryskyřicích.

Cílem této disertace tedy je hledání nových sloučenin, které by zcela nahradily kobaltnaté sikativy, nebo alespoň výrazně snížily koncentraci kobaltnatých sikativů v alkydových pryskyřicích.

1 TEORIE

1.1 *Na vzduchu schnoucí nátěrové hmoty*

Oxidačně zasychající nátěrové hmoty jsou tvořeny celou řadou různých chemických látek. Tvorba filmu u těchto nátěrových hmot probíhá fyzikálně-chemickým mechanismem. V první fázi dochází k odpaření rozpouštědla a poté následuje reakce pojiva se vzdušným kyslíkem. Tomuto procesu se říká autooxidace. Díky tomu vznikne trojrozměrná polymerní síť. Kapalná nátěrová hmota tak přechází na tvrdý a nerozpustný film. Tento proces je však poměrně pomalý, a proto se do formulace nátěrové hmoty přidávají speciální aditiva, tzv. sikativy. Tyto látky slouží jako katalyzátory autooxidační reakce pojiva [1 - 3].

1.1.1 **Jednoduché alkydy**

Jednoduché (nemodifikované) alkydy jsou polyestery připravené z polykarboxylových kyselin a polyalkoholů, kde alespoň jedna složka je tří nebo vícefunkční. Mají tedy rozvětvenou až zesíťovanou strukturu. V praxi se osvědčilo jen velmi málo typů a jen pro speciální použití. Dají se rozdělit na alkydy používané jako modifikující složka laků, alkydy pro práškové nátěrové hmoty, alkydy používané jako složky polyuretanů a alkydy používané jako pojivo elektroizolačních laků [1].

1.1.2 **Alkydy modifikované oleji**

Nemodifikované alkydy mají omezenou rozpustnost a filmotvorné vlastnosti. Z toho důvodu se dají použít jako samostatná filmotvorná složka jen velmi omezeně. Ke zlepšení rozpustnosti v aromatických uhlovodících se používají monokarboxylové kyseliny, které se vestavují do alkydové molekuly. Nejvhodnější jsou proto kyseliny vysychavých a nevysychavých olejů. Modifikací alkydů těmito kyselinami se dosáhne jak dobré rozpustnosti v levných lakařských rozpouštědlech, tak i dobrých filmotvorných vlastností. Modifikované alkydy se připravují dvěma postupy (jednostupňově, dvoustupňově).

Při modifikaci alkydů je důležitá jejich olejová délka. Pod tímto pojmem si můžeme představit obsah mastných kyselin nebo modifikujícího oleje v molekule alkydu. Alkydy, které mají obsah oleje pod 40 %, se označují jako krátké. Ty, které mají obsah oleje v rozmezí 40-60 % jsou střední a alkydy s obsahem oleje nad 60 % jsou alkydy dlouhé [2].

1.1.2.1 Jednostupňový postup přípravy alkydů

Při jednostupňovém postupu reagují dikarboxylová kyselina, polyalkohol a mastné kyseliny při teplotě 200 až 230 °C tak dlouho, až se dosáhne požadované viskozity a čísla kyselosti. Je to jednoduchý a rychlý postup. Produkty jsou světlé barvy a je zde široká možnost modifikací. Velkou nevýhodou je nutnost použití destilovaných mastných kyselin, které jsou dražší než oleje. Tento způsob se nejčastěji používá v USA, kde jsou k dispozici levné mastné kyseliny ze štěpení tuků.

1.1.2.2 Dvoustupňový postup přípravy alkydů

Při dvoustupňovém (tzv. monoglyceridovém) postupu se v prvním stupni připraví alkoholózou triglyceridů polyalkoholem směs, která obsahuje co nejvíce monoesteru a co nejméně volného polyalkoholu a nezreagovaného triglyceridu. Při této reakci se dosáhne směsi, která obsahuje parciální estery, triglyceridy i volný glycerol. Maximální dosažitelný obsah monoglyceridu v reakční směsi za teplot používaných v praxi (240 – 260 °C) je 55 – 60 %. Reakční rychlost alkoholózy se může zvyšovat přidávkem katalyzátoru. Nejčastěji je tímto katalyzátorem PbO.

Takto připravené monoglyceridy se v druhém stupni esterifikují ftalanhydridem nebo jinou dikarboxylovou kyselinou na alkyd. Před esterifikací se reakční směs ochladí na 130 - 160 °C a přidá se vypočtené množství ftalanhydridu. Teplota se snižuje z důvodu prudké reakce ftalanhydridu s technickým monoglyceridem. Po přidání ftalanhydridu se teplota opět zvýší, a to na 230 - 250°C a polyesterifikace probíhá až na požadované číslo kyselosti. Pro urychlení polyesterifikace se používá tzv. azeotropický proces. Urychlení esterifikace se provádí odstraňováním reakční vody pomocí 2 - 5% rozpouštědla, které tvoří s vodou azeotrop. Nejčastěji to je xylen nebo toluen. Esterifikační voda se z reakce kontinuálně odstraňuje spolu s rozpouštědlem, které se po zkondenzování oddělí a vrací se zpět do reaktoru. Reakce probíhá v inertní atmosféře CO₂ nebo N₂. Vzdušný kyslík by způsobil ztmavnutí alkydu a vznik gelu.

1.1.2.3 Suroviny pro výrobu alkydů

Polykarboxylové kyseliny

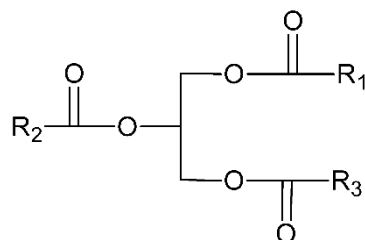
Nejvýznamnější je ftalanhydrid. Další kyselinou je isoftalová, ta se ale používá hlavně ve směsi s ftalanhydridem a poskytuje nátěrovým filmům lepší lesk a barvu, vyšší tvrdost i odolnost proti otěru.

Polyalkoholy

Nejdůležitějším je již od počátku výroby alkydů glycerol. Ten dodává alkydovým filmům pevnost a vláčnost (hlavně u krátkých a středních alkydů). Dalším důležitým polyalkoholem je pentaeritritol. V menší míře se pak používá dipentaeritritol.

Oleje a mastné kyseliny

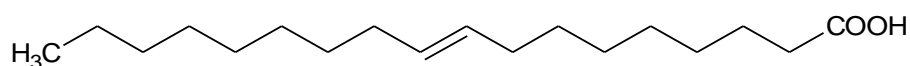
Základem těchto olejů jsou molekuly triglyceridů vyšších mastných kyselin.



Obrázek 1: Struktura triglyceridu, kde R_1 , R_2 a R_3 jsou řetězce mastných kyselin

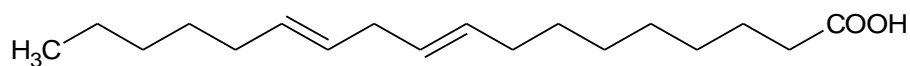
Délka mastných kyselin se obvykle pohybuje od dvanácti do dvaceti dvou uhlíkových atomů. Nejčastěji však obsahuje osmnáct uhlíkových atomů. Tyto jednotlivé mastné kyseliny se dále mohou lišit nasyceností uhlovodíkových řetězců. Kvůli tvorbě filmů je důležité, aby oleje obsahovali mastné kyseliny alespoň s jednou dvojnou vazbou. Je ale lepší, aby mastné kyseliny obsahovali více nenasycených vazeb. Mastné kyseliny můžeme rozdělit z hlediska nenasycenosti do několika skupin.

- a) Mastné kyseliny s jednou dvojnou vazbou. U těchto mastných kyselin probíhá autooxidace jen velmi zvolna. Do této skupiny patří například kyselina olejová. Kyselinu olejovou obsahují téměř všechny rostlinné oleje.

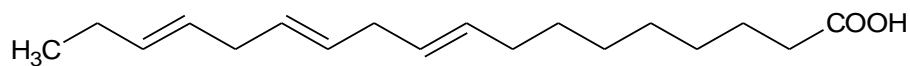


kyselina olejová

- b) Mastné kyseliny s izolovanými dvojnými vazbami (dvě a více). Tyto kyseliny podléhají autooxidaci mnohem lépe než kyseliny s jednou volnou vazbou. Do této skupiny patří například kyselina linolová a linolenová. Tyto mastné kyseliny se vyskytují ve lněném, slunečnicovém a sójovém oleji

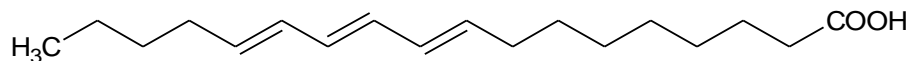


kyselina linolová

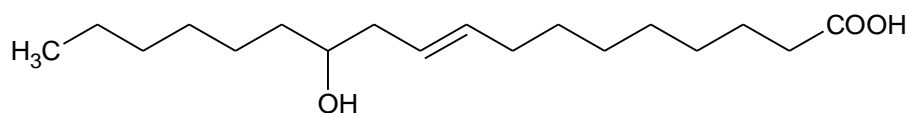


kyselina linolenová

- c) Mastné kyseliny s konjugovanými vazbami. Ze všech jmenovaných typů autooxidaci podléhají nejrychleji. Mechanismus reakce je však odlišný. Patří sem kyselina eleostearová, ta se nachází v tungovém oleji a kyselina ricinenová. Ta se získává dehydratací ricinoolejové kyseliny, která se vyskytuje v ricinovém oleji



kyselina eleostearová



kyselina ricinoolejová

- d) Nasycené mastné kyseliny. Neúčastní se autooxidační reakce ve filmu, ale působí jako změkčovadlo. Sem patří například kyselina kapronová, kyselina kaprylová, kyselina kaprynová.

Oleje nejsou tvořeny triglyceridy jediné mastné kyseliny, ale z pravidla se jedná o bohatou směs mastných kyselin. Typy olejů se liší procentuálním zastoupením mastných kyselin. Jejich schopnost tvořit pevný film po vystavení vnějším vlivům je dělí do několika skupin:

- Vysychavé. Ty mají velký podíl nenasycených mastných kyselin s několika izolovanými či konjugovanými vazbami v řetězci. Sem patří lněný olej, tungový olej atd.
- Polovysychavé. Obsahují ve značné míře nenasycené mastné kyseliny, ale většina řetězců obsahuje pouze jednu až dvě dvojně vazby. Tyto oleje vytváří pevný film za daleko delší dobu, než ho vytvářejí vysychavé oleje. Tento film je však měkčí a elastičtější. Mezi tyto oleje patří sojový a slunečnicový olej.
- Nevysychavé. Podíl nenasycených mastných kyselin je malý a při zasychání nevytvářejí pevný film ani po dlouhé době. Sem patří podzemnicový olej, kokosový olej, palmový olej a olivový olej.

Rostlinné oleje jsou i v současnosti jednou z nejdůležitějších surovin v nátěrovém průmyslu. Jsou výchozími látkami pro výrobu alkydových, epoxyesterových a urethanových nátěrových hmot. V minulosti patřily mezi jediná oxidačně zasychající pojiva. Díky tomu jsou vysychavé a polovysychavé oleje používány jako modelové sloučeniny při zkoumání autooxidačních procesů.

1.1.2.4 Vlastnosti a použití modifikovaných alkydů

Alkydy jsou nažloutlé až nahnědlé, vysoce viskózní látky. Pro zpracování jsou dodávány jako 100% nebo rozpuštěné v lakovém benzínu. Alkydy, které mají olejovou délku vyšší, než 50 % jsou rozpustné v lakovém benzínu nebo xylenu. Kratší alkydy jsou však rozpustné v aromatických uhlovodících. Alkydy modifikované oleji se používají na přípravu syntetických nátěrových hmot, a to buď jako samotné nebo v kombinaci s jinými pryskyřicemi. Ve srovnání s olejovými laky mají výhodu v úspoře olejů, rychleji zasychají, jsou odolnější proti povětrnostním podmínkám a vytvářejí tvrdší filmy. Jsou citlivější na zásadité pigmenty, tvoří tenčí filmy a jsou hůře roztíratelné [1].

1.1.3 Alkydové emulze

V současné době na trhu nátěrových hmot stále převládají rozpouštědlové nátěrové hmoty. Nicméně stále roste důležitost alkydových emulzí z důvodu legislativního tlaku na výrobce nátěrových hmot na snižování objemu používaných organických rozpouštědel [4 - 5]. Alkydová emulze je alkydová pryskyřice dispergovaná ve vodě. Naneštěstí téměř všechny disperze jsou z termodynamického hlediska nestálé. Dispergované částičky se ireversibilně slévají dohromady, jakmile se navzájem příliš přiblíží. Proto jedním z hlavních cílů při přípravě alkydových emulzí je zajistit jejich stálost. Používají se dva způsoby, jak docílit stálosti alkydových emulzí. První je, že všechny částice přítomné v disperzi nesou na povrchu stejný náboj a navzájem se tak odpuzují. Tento mechanismus se nazývá elektrostatická repulze. Druhý mechanismus je, že všechny částice jsou pokryté polymerními řetězci. Ty musí splňovat dva základní požadavky. Musí být pevně ukotveny na povrchu částic a musí být rozpustné v kontinuální fázi, což je v případě alkydové emulze voda. Tomuto mechanismu se říká sterická nebo také osmotická repulze. Dříve převládal názor, že elektrostatická repulze je vhodnější pro vodné systémy, zatímco sterická repulze je vhodnější pro systémy s organickými rozpouštědly. To již v dnešní době neplatí a používají se stabilizátory pro rozpouštědlové systémy, které nabíjejí pigmenty a zajišťují tak elektrostatickou repulzi. Také sterická repulze pro vodou ředitelné systémy je stále běžnější. V případě alkydových emulzí je sterická repulze zajišťována neionogenními emulzifikátory. Výhodou této stabilizace je, že není tak citlivá na přítomnost iontů tak jako stabilizace elektrostatická. V poslední době jsou dosaženy dobré výsledky kombinací obou mechanismů [6]. Největší zájem o alkydové emulze byl hlavně o barvy a laky pro domácí použití, což znamenalo alkydové pryskyřice o dlouhé olejové délce. Tyto pryskyřice jsou pro emulzi vhodné, a to díky jejich relativně nízké viskozitě. Pro použití v průmyslu je nutné připravit

emulze krátkých a středních alkydových pryskyřic. Tento proces je již komplikovanější, a to hlavně proto, že proces je nutné vést při teplotě nad 100 °C v tlakovém autoklávu. Za těchto podmínek viskozita dosahuje vhodných hodnot [7 - 8].

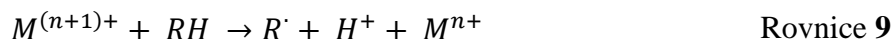
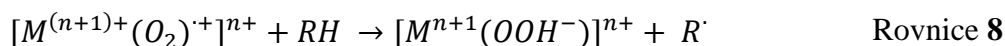
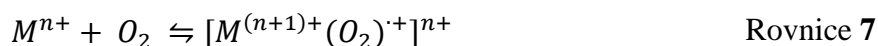
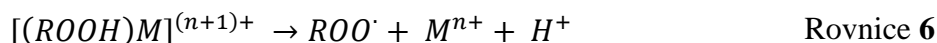
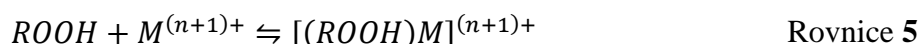
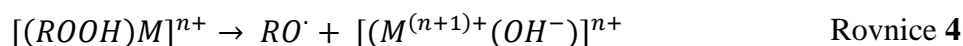
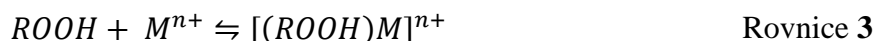
1.1.4 Epoxyesterové pryskyřice

Tyto pojiva se připravují reakcí epoxidových pryskyřic (nejčastěji bisfenolového typu) s mastnými kyselinami vysychavých a polovysychavých olejů. Nátěrové filmy na bázi polyesterů mají vynikající adhezi k podkladu, vláčnost a chemickou rezistenci. Pro tyto vynikající vlastnosti se používají pro nátěrové hmoty v automobilovém průmyslu a pro základní nátěrové hmoty. Epoxyesterové filmy zasychají na vzduchu lépe než alkydové pryskyřice a zároveň mají lepší technologické vlastnosti [1].

1.2 Oxopolymerační zasychání alkydové pryskyřice

Zasychání alkydových pryskyřic by se dalo rozdělit na dvě části. První je fyzikální odpaření rozpouštědla, v této fázi se utváří uzavřený film. Druhá fáze je chemické zasychání (oxidativní zasychání). Oxidativní zasychání je v podstatě autooxidace lipidů. Tato fáze probíhá radikálovým mechanismem. Může být rozdělena do tří částí: iniciace, propagace a terminace, které probíhají podle rovnic 1 - 16.

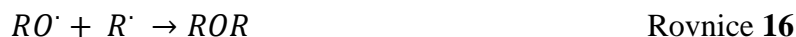
Iniciace



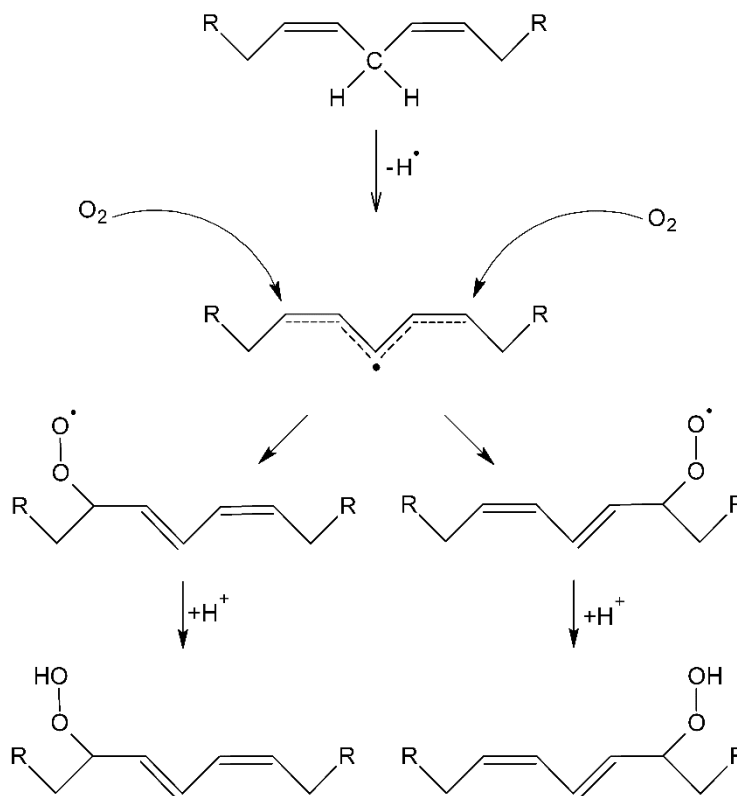
Propagace



Terminace

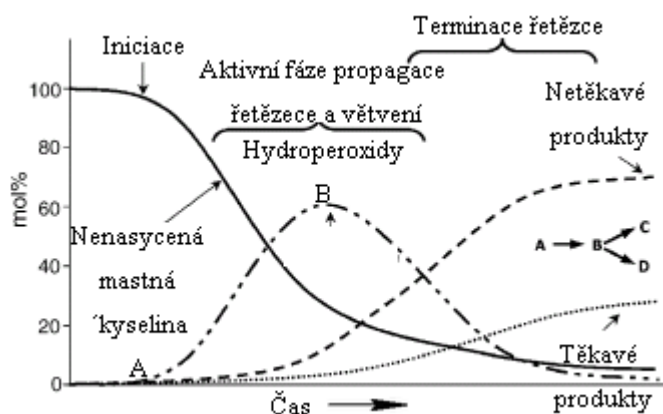


Iniciace může nastat za přítomnosti neidentifikovatelného iniciátoru v substrátu (Rovnice 1), dále také termickým rozkladem hydroperoxidů (Rovnice 2), reakcí s kovovým saktivem. Iniciace přes kovový saktiv probíhá skrz rozklad hydroperoxidů (Rovnice 3 - 6), aktivace kovu kyslíkem (Rovnice 7 a 8), nebo přímou reakcí kovového komplexu s pryskyřicí (Rovnice 9). Propagační reakce zahrnují hlavně tvorbu hydroperoxidů dle rovnic 10 a 11. Reakce dle rovnice 10 je extrémně rychlá. Pouze za nízkého parciálního tlaku kyslíku je reakce relativně pomalá. Reakce popsaná rovnicí 11 je relativně pomalá, a tudíž i určuje rychlost tvorby hydroperoxidů. Terminace probíhá rekombinací radikálů a vznikají vazby peroxidické, éterové a vazby uhlík-uhlík. Oxidativní zasychání alkydů probíhá na mastných kyselinách, jež jsou zabudované v molekule alkydové pryskyřice, jak je uvedeno v kapitole 1.2. Vysoká citlivost nekonjugovaných mastných kyselin vůči autooxidaci je způsobena přítomností *bis*-allyl vodíkového atomu. Tento vodík má relativně nízkou disociační energii C–H, a to 75 kcal/mol. Díky tomu může být lehce vytržen z molekuly alkydu. Tímto vytržením vodíku vzniká radikál. Tento radikál je stabilizovaný delokalizací původně izolovaných dvojných vazeb. Se vzniklým radikálem velmi rychle reaguje vzdušný kyslík za vzniku peroxy radikálu.



Obrázek 2: Tvorba hydroperoxidů během autooxidace v alkydové pryskyřici [9].

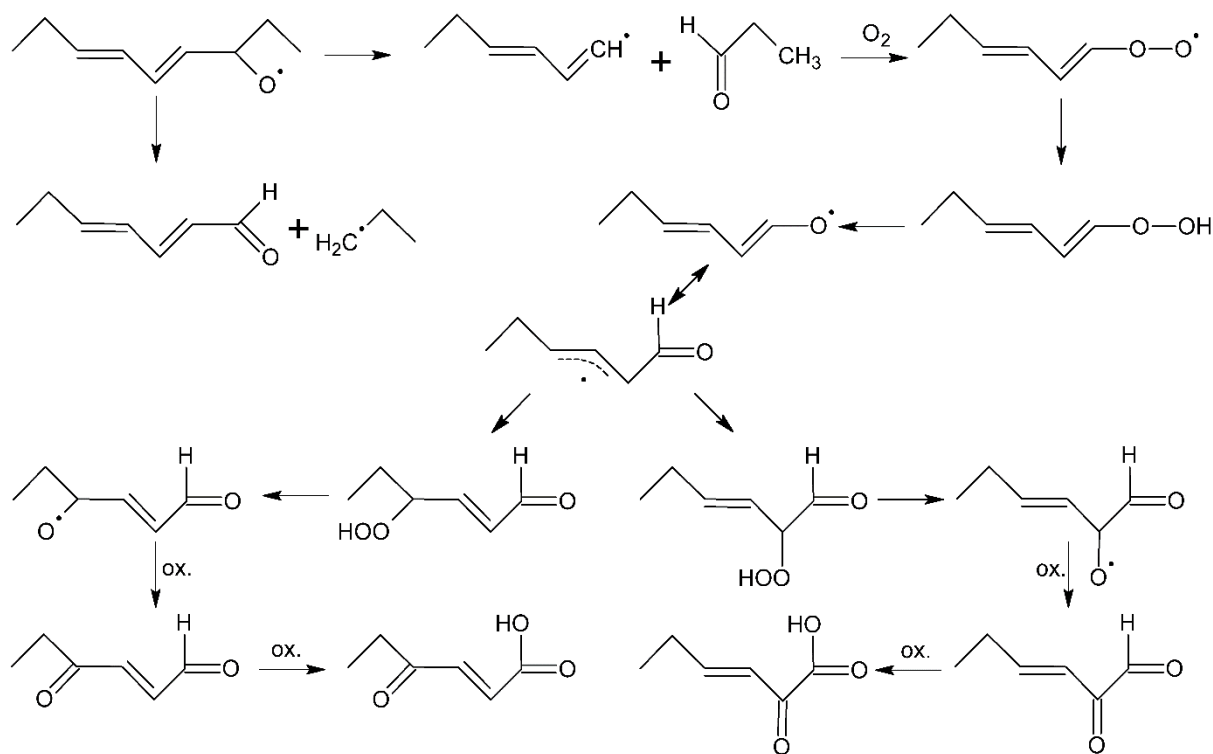
Při vzniku tohoto peroxy radikálu dochází ke konjugaci původně izolovaných dvojných vazeb, což je energeticky výhodnější konfigurace. Tento peroxy radikál se následně může účastnit řady reakcí, ale v počátečních fázích autooxidace převládá reakce, kdy tento radikál odtrhne vodík z další molekuly pryskyřice a vytvoří tak hydroperoxid (dle rovnice 11). Tvorba hydroperoxidů je znázorněna na obrázku 2. Obrázek 3 znázorňuje průběh oxidace lipidů. Koncentrace mastné kyseliny prudce klesá tím, jak jsou vytvářeny hydroperoxydy. Koncentrace hydroperoxidů prochází maximem, kdy rychlost tvorby začíná být nižší než jejich rozklad.



Obrázek 3: Průběh autooxidace lipidů [9].

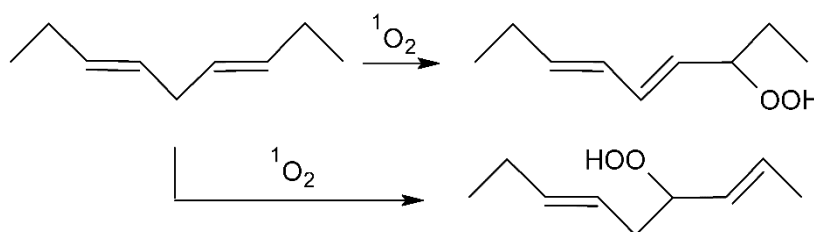
Rozklad hydroperoxidů vede k tvorbě dalších produktů autooxidace, k produktům síťování (netěkavé sloučeniny) a k tvorbě poměrně velkého počtu kyslíkatých produktů jako jsou alkoholy, ketony, aldehydy a karboxylové kyseliny. Nejdůležitější jsou produkty síťování. Rozkladem vznikají alkylové, alkoxy a peroxydové radikály ($R\cdot$, $RO\cdot$ a $ROO\cdot$). Tyto radikály jsou základem pro tvorbu můstku při vytváření filmu (rovnice 13 - 16). Na alkylových a peroxydových radikálech neprobíhají, nebo velmi málo, boční reakce, zatímco alkoxydové radikály jsou zdrojem celé řady bočních reakcí, včetně β -štěpení. Díky těmto bočním reakcím vznikají ketony, epoxydové skupiny, aldehydy a karboxylové kyseliny. Proto je alkoxydový radikál chápán jako klíčový meziprodukt pro další reakce. Jednou z reakcí alkoxy radikálů je β -štěpení (obrázek 4). Toto štěpení vede k nízkomolekulárním produktům, například k těkavým aldehydům. Tyto produkty jsou zodpovědné za charakteristický zápach při zasychání alkydů. Většina těchto aldehydů se odpaří a zbytek je oxidován na příslušné karboxylové kyseliny. Některé tyto kyseliny jsou schopné vytvářet stabilní soli s kovovými katalyzátory (sikativy) a tím tak snižovat jejich účinnost.

Další oxidací alkoxydových radikálů vznikají ketony. Ketony, které obsahují konjugované dvojné vazby, mají zvláštní význam, protože jsou považovány za foto senzibilní [10].



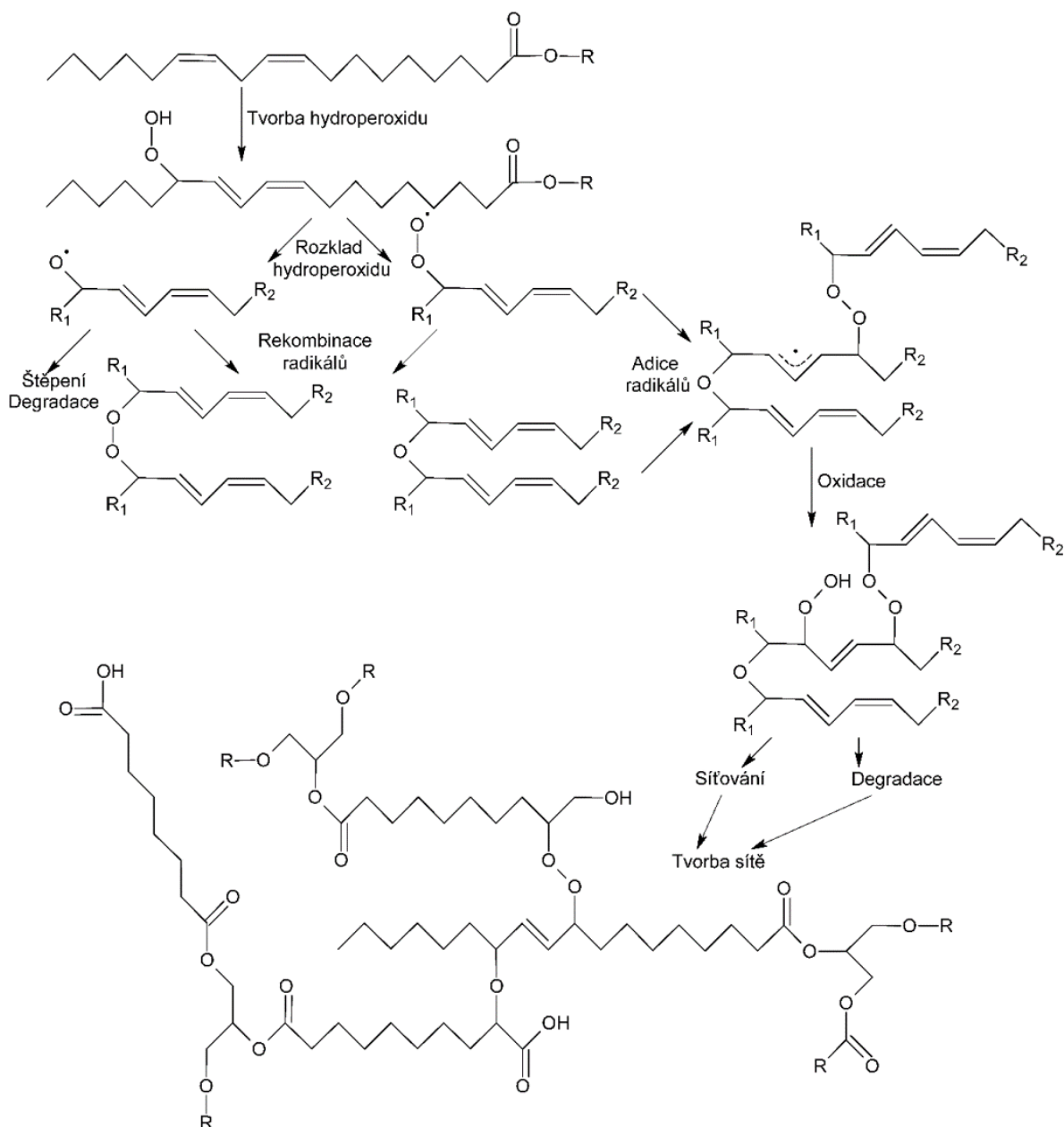
Obrázek 4: β -štěpení alkoxy radikálů na nízkomolekulární produkty [10].

Radikálová reakce je nejdůležitějším procesem v zasychání alkydové pryskyřice. Alkydové pryskyřice mohou zasychat ale i jinými mechanismy. Jedním z nich je fotocitlivá autooxidace. Že by mohli alkydové pryskyřice zasychat fotocitlivou autooxidací naznačuje poměrně velké množství endoperoxidů, které byly nalezeny při studiu mechanismu autooxidace pomocí (Z,Z)- a (E,E)-3,6-nonadienu. Endoperoxidy jsou látky, které vznikají během fotocitlivé oxidace. K zasychání tímto mechanismem je ale zapotřebí singletový kyslík. Singletový kyslík je tvořen fotochemickou reakcí. Tato reakce ale probíhá pouze za přítomnosti pomocné látky (fotosenzitoru). Oxodiény, které jsou přítomny při procesu zasychání alkydů, mohou fungovat jako fotosenzibilující látky, ale pouze s malou účinností. Singletový kyslík je velmi reaktivní látka, která tvoří dva typy hydroperoxidů (obrázek 5).



Obrázek 5: Foto-citlivá autooxidace 3,6-nonadienu [10]

První hydroperoxid se při fotocitlivé reakci vytváří stejně snadno jako u radikálové autooxidace. Proto je tento hydroperoxid tvořen v daleko větším množství a na rozdíl od druhého hydroperoxidu nepoukazuje na fotocitlivou autooxidaci. Fotocitlivá reakce se singletovým kyslíkem je asi 1500x rychlejší než reakce s tripletovým kyslíkem (kyslík v základním stavu) a je relativně závislá na teplotě. Tato reaktivita je způsobena malou nebo dokonce zápornou hodnotou ΔH reakce. Díky tomu je zasychání alkydů pomocí singletového kyslíku velmi zajímavé, zvláště pak tam, kde jsou nepříznivé podmínky pro zasychání alkydů. Reaktivita kyseliny linoleové (která se nejčastěji používá jako modifikující kyselina u alkydů) v radikálové autooxidaci, je dána dvojnásobnou aktivací methylenové skupiny (α -uhlíku). U fotocitlivé autooxidace tato dvojí aktivace nehraje roli. Díky tomu je zasychání alkydů v nepříznivých podmínkách účinnější a snadněji se tak dosáhne požadovaných stupňů zaschnutí. Obrázek 6 znázorňuje tvorbu pevného filmu, který je charakteristický pro alkydové pryskyřice [10].

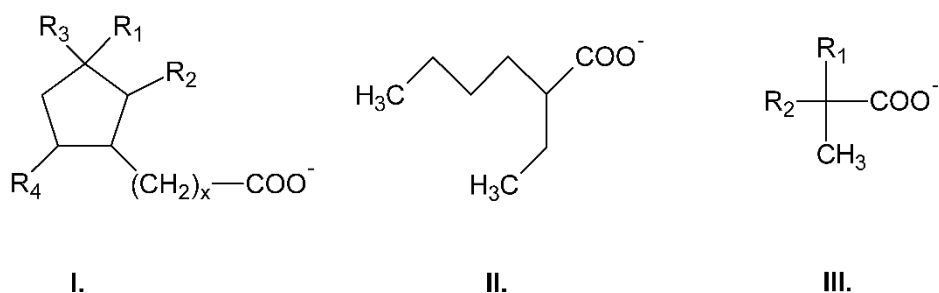


Obrázek 6: Tvorba pevné sítě alkydových pryskyřic [10].

1.3 Sikativy

Autooxidace alkydových pryskyřic je poměrně dlouhý proces, a proto je nutné používat katalyzátory pro urychlení reakce. Tyto katalyzátory se nazývají sikativy nebo také sušidla. První moderní sikativy byly vyvinuty v počátcích dvacátých let minulého století. Byly to hlavně kovová mýdla. Dnešní sikativy jsou založeny na syntetických kyselinách jako je kyselina 2-ethylhexánová a versatová kyselina (obrázek 7). Versatová kyselina obsahuje ve své molekule terciární uhlík, na kterém je navázaná karboxylová kyselina, díky tomu se jedná

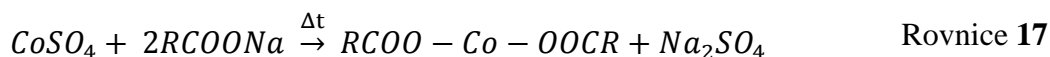
o značně rozvětvenou sloučeninu. Důvodem, proč jsou používány rozvětvené karboxylové kyseliny je ten, aby byla zajištěna dobrá rozpustnost v nepolárním prostředí alkydových nebo olejových barev. Bylo vyzkoušeno 30 - 40 kovů jako potenciální sikativy, ale méně než 20 má potřebnou sikativační aktivitu [11]. Kovy, které jsou používány jako sikativy, jsou rozděleny do třech skupin: primární (známé také jako aktivní, povrchové nebo jako oxidační sikativy), sekundární a pomocné sikativy. Kovy používané jako sikativy jsou uvedeny v tabulce 1 [10].



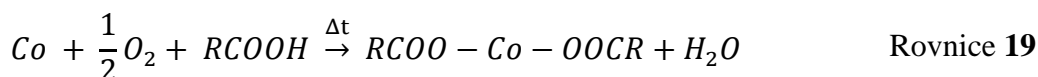
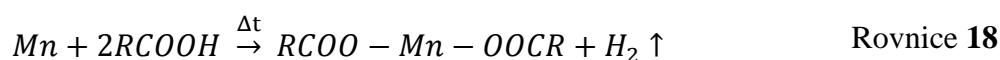
Obrázek 7: Nejčastěji používané karboxyláty pro výrobu kovových mýdel. **I.** naftenové deriváty, R_1 , R_2 , R_3 a R_4 jsou krátké alkylové řetězce nebo atomy vodíku. **II.** 2-etyl hexánová kyselina (často nazývána také jako kyselina oktoová). **III.** Versátáty, nejčastěji to jsou neodekantáty: R_1 a R_2 jsou alkylové skupiny. Celkový počet uhlíkových atomů je 10 [10].

Sikativy mohou být připraveny třemi různými způsoby. Srážením z vodných roztoků solí kovů a alkalických mýdel, přímou reakcí jemně rozptýleného kovu v roztavené organické kyselině a reakcí v tavenině. Při přípravě sikativ v tavenině reaguje oxid nebo hydroxid kovu s karboxylovou kyselinou při teplotě vyšší než 230 °C (Rovnice 20). Při srážení vodných roztoků reaguje anorganická kovová sůl (sírany, dusičnany) se sodnou solí karboxylové kyseliny. Tato reakce v porovnání s reakcí v tavenině běží za relativně nízkých teplot (Rovnice 17). Poslední příprava je přímá reakce kovu s kyselinou. Některé sikativy, jako třeba manganaté, se připravují v redukční atmosféře (Rovnice 18) a některé jako například kobaltnaté sikativy se připravují v oxidační atmosféře (Rovnice 19).

Srážení z vodných roztoků solí kovu a alkalických mýdel



Přímá reakce kovu



Tavení



Rovnice **20**

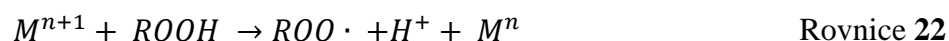
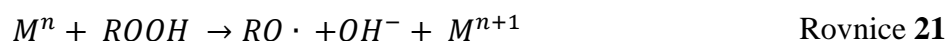
Existují tři typy kovových mýdel, které se používají jako sikativy. Neutrální mýdla: $M^{n+}(\text{OOCR})_n$, kyselá mýdla: $M^{n+}(\text{OOCR})_n/\text{RCOOH}$ a zásaditá mýdla: $M^{n+}(\text{O}^{2-})_x(\text{OH}^-)_y(\text{OOCR})_z$ kde $x/2+y+z = n$.

Tabulka 1: Kovy používané jako sikativy [10-11]

Primární sikativy	Sekundární sikativy	Pomocné sikativy
Kobalt (II)	Olovo (II)	Vápník (II)
Mangan (II)	Zirkonium (IV)	Zinek (II)
Železo (II)	Bismut (III)	Lithium (I)
Cer (III)	Barium (II)	Draslík (I)
Vanad (IV)	Hliník (III)	
	Stroncium (II)	

1.3.1 Primární sikativy

Tyto sloučeniny jsou také známé jako povrchové sikativy, vrchní sikativy nebo oxidační sikativy. Tyto sikativy urychlují zasychání od shora dolů. Neovlivňují však zasychání pouze na povrchu, jak by se mohlo podle názvu zdát. Jsou používány do nátěru v množstvích od 0,005 % až do 0,2 % a to v závislosti na jejich aktivitě a na množství olejové složky. Jako primární sikativy jsou používány sloučeniny Co, Mn, Fe a V. Z toho Co a Mn jsou nejčastěji používané kovy pro přípravu komerčních sikativ. Aby se kov mohl považovat za povrchový sikativ, musí být centrum tohoto sikativu, což je přechodný kov, schopný cyklicky měnit oxidační stavy v jednotlivých redox reakcích z nižšího do vyššího stavu a zpětně z vyššího do nižšího oxidačního stavu. Nejdůležitější katalytickou reakcí primárních sikativ je urychlení rozkladu hydroperoxidů dle Haber-Weissova mechanismu (Rovnice **21** a **22**). Povrchové sikativy se ale mohou účastnit více reakcí v autooxidačním procesu než jen rozkladu hydroperoxidů [11, 12]. Dále urychlují samotnou tvorbu organických hydroperoxidů. Některé sikativy (např. na bázi kobaltu) mohou reagovat s kyslíkem nebo hydroperoxy a produkovat tak singletový kyslík, který se dále účastní autooxidace, jak již bylo zmíněno výše.



1.3.1.1 Kobaltnaté sikativy

Jsou to nejčastěji používané sikativy a mají největší aktivitu jak ve vodou ředitelných, tak v rozpouštědlových nátěrových hmotách, které zasychají oxopolymeračním mechanismem. Nejčastěji používanou formou jsou oktoáty nebo naftenáty. Jestliže se použije samotný kobalt, nebo v relativně velkém množství, tak v první fázi vzniká na povrchu pevný film. Ten zhoršuje difúzi kyslíku do zbytku filmu. Díky tomu může dojít k zvrásnění povrchu. Toto zvrásnění je důsledkem toho, že pevný film snižuje schopnost přizpůsobit se ztrátě volného objemu při přechodu z kapaliny na pevnou fázi. Tento problém se řeší rovnoměrnějším prosycháním filmu. Toho můžeme docílit tím, že se zkombinují různé sikativy. Jak již bylo řečeno, kobaltnaté sikativy jsou používané nejčastěji, nicméně kvůli prokázaným karcinogenním vlastnostem kobaltnatých solí [13 - 14] je velká snaha tento sikativ nahradit netoxickými alternativami.

1.3.1.2 Manganaté sikativy

Tyto sikativy jsou hned po kobaltu druhé nejpoužívanější. Typickým sikativem na bázi manganu je komplex s acetylacetonátem (pentan-2,4-dionem). Jsou-li použity samostatně, vytváří tvrdé, ale křehké filmy. Nicméně vysoká vzdušná vlhkost může snižovat vytvrzovací schopnost manganu. Proto jsou používána hlavně v kombinaci s kobaltnatými sikativy, a to hlavně proto, aby vylepšily prosychání filmu. Manganaté sikativy jsou středně tmavé barvy. Z toho důvodu je jejich použití zúženo na tmavě pigmentované nátěrové hmoty, a to proto, že by manganatý sikativ mohl zabarvovat vzniklý film. Předchozí studie prokázali, že sikativy na bázi manganu jsou méně účinné než kobaltnaté. Nicméně sikativační aktivitu manganatých sikativ (mangan oktoátu) je možné zvýšit přidáním vhodného N,N-ligandu jako jsou například 2,2'-bipyridin, 2-aminometylpyridin a 2-hydroxymetylpyridin. Přídavkem těchto chelátujících ligandů dochází jak ke zkrácení inhibiční periody, tak i ke zvýšení rychlostní konstanty. Nicméně i tyto systémy mají stále oproti kobaltnatým sikativům jisté nevýhody, a to zabarvení filmu a také výsledná tvrdost nátěrových filmů není dostatečná [15]. Na trhu je už ale i nová generace sikativ obsahující mangan(IV), a to komplex (MnMeTACN), který obsahuje 1,4,7-trimetyl-1,4,7-triazacyklononan. Ten v přítomnosti polyaminů výrazně urychluje oxidaci emulze etyllinoleátu a zdá se tak být dobrou alternativou pro kobaltnaté sikativy pro vodou ředitelné nátěrové hmoty [16].

1.3.1.3 Železnaté sikativy

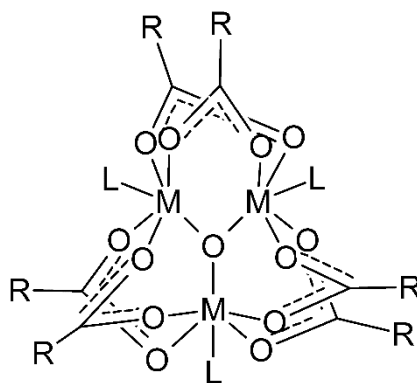
Železo se také řadí mezi primární sikativy, ale zároveň zlepšuje prosychání filmu v celém jeho objemu. Nicméně za pokojové teploty je jeho sikativační aktivita poměrně nízká. Proto se používá hlavně pro vypalovací alkydové pryskyřice. Výsledné filmy jsou tak tvrdé, odolné a flexibilní s dobrým leskem. Železo trpí stejnou nevýhodou jako většina přechodných kovů. Jeho poměrně intenzivní zbarvení ovlivňuje výslednou barvu vzniklého filmu, a proto jsou sikativy na bázi železa vhodné pro tmavě pigmentované barvy. Železnaté sikativy mohou také působit jako promotory adheze antikoročních povlaků [17 - 18].

1.3.1.4 Cerité sikativy

Sikativy, které obsahují cer, mají mnohem nižší aktivitu než sikativy s kobaltem a manganem. Mají ale mnohem lepší vlastnosti při zasychání za nízkých teplot. V kombinaci s kobaltnatými sikativy se aktivita nejen zachová, ale i posílí. Tato kombinace má stejné vlastnosti jako kombinace olova se zirkoniem, ale není u nich problém s toxicitou [11].

1.3.1.5 Nové sikativační systémy

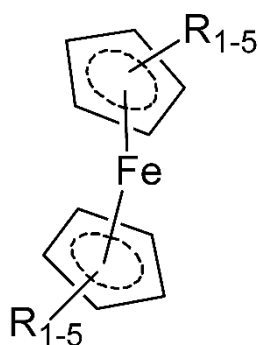
Jak již bylo řečeno dříve, nedávné studie potvrdily karcinogenitu kobaltnatých solí. Z tohoto důvodu je snaha nahradit kobalt méně toxickými sikativy. Jako dobrá alternativa se jeví sikativy s obsahem železa v kombinaci s kyselinou askorbovou. Bylo pozorováno, že kombinace solí železa a redukčního činidla AsA6p (6-O-palmitoyl-1-askorbová kyselina) je schopná tvorby hydroperoxidů [11, 19, 20]. AsA6p je daleko více lipofilní než samotná kyselina askorbová a z toho důvodu je více vhodný pro homogenní katalýzu oxidace olejů obsažených v alkydové pryskyřici. Měřeními ESI-MS bylo zjištěno, že oktoát železnatý (Fe-oktoát obsahuje trojjaderné oxo-centrované železité klastry (obrázek 8) [19, 21]. Je-li AsA6p přidán k oktoátu železnatému vznikne nová sloučenina, která obsahuje železo v různých oxidačních stavech, ale má stejné jádro. Sikativační systém AsA6p/Fe-oktoát byl testován na několika vodou ředitelných a rozpouštědlových alkydech. Z těchto testů vyplynulo, že tento sikativační systém vykazuje inhibiční periodu před tím, než začne být účinný. Nicméně lze říci, že kombinace železo-kyselina askorbová / AsA6p urychluje zasychání alkydových filmů. Zároveň bylo zjištěno, že tento systém funguje nejlépe pro alkydy modifikované sojovým olejem, a to jak u rozpouštědlových, tak i vodou ředitelných alkydových pryskyřic.



Obrázek 8: Navrhovaná struktura klastru $[M^{3+}O(O_2CR)_6L_3]^{n+}$, kde M je kovový iont, L je solvatovaná molekula volného koordinačního místa, R je karboxylový řetězec [11]

Další možnou alternativou ke kobaltnatým sikativům mohou být metalloceny. Metalloceny jsou organokovové koordinační sloučeniny sendvičové struktury, v nichž je atom kovu vázán ke dvěma paralelně umístěným cyklopentadienylovým ligandům. Centrálním kovem velmi často bývá přechodný kov d-bloku periodické soustavy prvků jako jsou: Ti, Zr, V, Cr, Rh, W, Mn, Ni, Fe, Co, Ru, Mo, Os a dále pak některé kovy nepřechodné: Al, Si, Sn, Ge, Be. Ligandy v podobě cyklopentadienylových kruhů mohou obsahovat různé substituenty, případně může být jeden z nich zcela nahrazen jinou molekulou nebo skupinou atomů (tzv. monocyklopentadienylové sloučeniny). Chemie metallocenových sloučenin je velmi bohatá. To se odráží i v možnostech využití těchto látek v praxi. K nejdéle studovaným vlastnostem patří jejich katalytická aktivita. V poslední době bylo vynaloženo značné úsilí ve vývoji homogenních Ziegler-Nattových katalyzátorů. Jak již bylo řečeno dříve karboxyláty železa a manganu nemají tak vysokou sikativační aktivitu jako karboxyláty kobaltu. Tato situace se výrazně mění v přítomnosti organických ligandů. Některé organické sloučeniny vytvářejí komplexy s kovy, které mají katalyzační účinky na rychlost autooxidace. Vliv na změnu katalytické aktivity těchto kovů spočívá v tom, že mění elektronovou hustotu na kovovém centru komplexního iontu a tím se mění jejich redox potenciál. To způsobuje lepší sikativační účinky těchto systémů. Díky tomuto zjištění vznikla myšlenka použít metalloceny jako sikativy. Katalytickou aktivitu je možné měnit přidáním různých substituentů na cyklopentadienylové kruhy [22]. Nejčastěji studovaným metallocenem z hlediska jeho sikativační aktivity je ferrocen. Je to organokovová sloučenina sendvičové struktury, kde železnatý ion je vázán ke dvěma paralelním cyklopentadienylovým kruhům (Obrázek 9). Ferrocen je oranžová krystalická látka s bodem tání 173 °C, na vzduchu stálá nerozpustná ve vodě, rozpustná v běžných organických rozpouštědlech. Používá se jako přísada do benzínu

pro kontrolu spalování, jako katalyzátor při syntéze amoniaku nebo jako aditivum v plastikářském průmyslu. Ferrocen obsahuje jako centrální atom lehce oxidovatelný železnatý ion. Pro chemii ferrocenu mělo zásadní význam rozpoznání jeho sendvičové struktury a chemicky významné zjištění jeho aromaticity [23 - 24]. Vedle ferrocenu je také známo několik tisíc substituovaných ferrocenů neboli ferrocenových derivátů.



Obrázek 9: Chemická struktura substituovaných methylferrocenu (R_{1-5} methyl skupiny) [25]

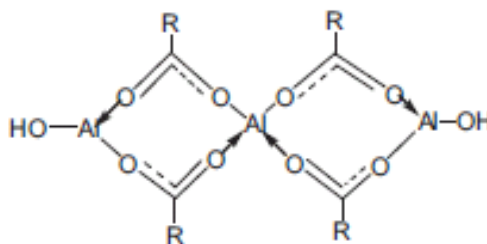
Ferrocen se autooxidace účastní jako katalyzátor, nesubstituovaný ferrocen sám o sobě nemá výraznou sikativační aktivitu. Jinak je tomu u metyl-substituovaného ferrocenu, kdy methylenová skupina zvyšuje sikativační aktivitu ferrocenu. Toto zvýšení je způsobeno tím, že methylenová skupina snižuje redox potenciál, a proto se železo snáze oxiduje. Bohužel ale i ferrocen trpí některými nedostatky, a to hlavně špatnou rozpustností v organických rozpouštědlech, což ho limituje pro použití v alkydových nátěrových hmotách [25].

1.3.2 Sekundární sikativy

Tyto sikativy mohou být klasifikovány jako polymerizační sikativy v tom, že kontrolují anizotropii zesítnění v závislosti na hloubce. Nemohou zahájit autooxidační proces a tím i prosychání bez přidání povrchového sikativu. Nemají žádný vliv na oxidačně-redukční procesy (mimo inhibice) povrchových sikativ. Tyto sikativy by mohly fungovat jako kokatalyzátory, stejně jako Lewisova kyselina. V současné době existuje 8 komerčně dostupných sikativ, které umožňují zasychání nátěrového filmu v celé jeho tloušťce. Jsou to: olovo, zirkonium, neodymium, bismut, stroncium, lanthan, hliník a baryum. Některé z nich se však pro své toxické vlastnosti nemohou používat v Evropské unii a Severní Americe.

Sikativy na bázi hliníku jsou vysoce účinné, nicméně jejich aktivita je velmi závislá na druhu alkydové pryskyřice. Bylo zjištěno, že dochází ke zvyšování viskozity těch alkydových pryskyřic, které měly ve své molekule velké množství volných karboxylových nebo

hydroxylových skupin. Jejich aktivita při zasychání nátěrových hmot se přičítá tvorbě příčných vazeb v alkydových systémech. Sikativy na bázi hliníku jsou extrémně oxofilní a mohou vytvářet cheláty s karboxylovými skupinami. Dále se mohou koordinovat na hydroxylové skupiny alkydové pryskyřice, jak je uvedeno na obrázku **10**. Tyto reakce mohou jak za zvýšení viskozity kapalně fáze, tak i za zvýšení hustoty sítě v průběhu tvorby filmu. Používají se v prostředích s nízkou teplotou a s vysokou vzdušnou vlhkostí. Také se používají v nátěrech s vysokým obsahem sušiny.



Obrázek 10: Schematické znázornění příčných vazeb vznikajících působením sikativů na bázi hliníku v průběhu autooxidace alkydové pryskyřice [11]

Sikativy na bázi bizmutu mají vliv na aktivaci kobaltových sikativ. Zlepšují zasychání a prosychání alkydových nátěrů hlavně v prostorách s vysokou vzdušnou vlhkostí. Stronciové sikativy jsou levnější variantou sikativ na bázi zirkonu a mají lepší vlastnosti při nízkých teplotách a vysoké vlhkosti. Olovo jako sikativ se používá v kombinaci s kobaltovými a manganovými sikativy. Má dobrý vliv na rovnoměrné prosychání celého filmu, což vede k filmům, které mají dobrou tvrdost, houževnatost, pružnost a chemickou odolnost. Olovo je však neurotoxinem, a proto jsou sikativy s obsahem olova v Evropské unii a Severní Americe zakázány. Zirkoniové sikativy jsou promotory jak povrchového zasychání, tak i prosychání nátěrového filmu. Zirkonium je nejčastěji používanou alternativou k sikativům s obsahem olova. Nejčastěji je používán v kombinaci s kobaltem, manganem a vápníkem. Kombinace s kobaltem je vhodná pro světlé alkydové nátěry, a to jak pro nátěry schnoucí na vzduchu, tak i pro vypalovací. V podstatě je zirkonium oxofilní a může zlepšit prosychání tvorbou koordinačních vazeb, ale je zde také podezření, že může deaktivovat povrchové sikativy. Ve srovnání s jinými sikativy umožňující prosychání filmu, má výborné vlastnosti z hlediska barvy, žloutnutí a stability filmu. Sikativy s obsahem barya zlepšují prosychání filmů a dávají nátěrům lepší lesk než ostatní sikativy. Tyto sikativy mají sklon k adsorpci na povrchu pigmentu nebo plniva, což zvyšuje jejich stabilitu při dlouhodobém skladování. Sikativy s obsahem barya mají také problémy s toxicitou, ale ne takové jako olovo. Baryum je také známo tím, že je méně citlivé na vlhké prostředí než ostatní sikativy [11].

1.3.3 Pomocné sikativy

Tyto sikativy jsou známé také jako promotory, koordinační sikativy nebo jako obětované sikativy. Používají se čtyři kovy: draslík, zinek, vápník a lithium. Zatímco draslík, vápník a lithium spolu s povrchovými sikativy zrychlují zasychání, tak zinek zasychání obvykle zpomaluje. Pomocné sikativy obecně fungují tak, že zlepšují spotřebu kyslíku během procesu zasychání. Zároveň zabraňují tomu, aby povrchové sikativy ztrácely svoji aktivitu během skladování. Jedním z možných mechanismů je ten, že pomocné sikativy tvoří cheláty s atomy kovu a tím tak zvyšují rychlost zasychání alkydových pryskyřic. Avšak pravděpodobnější mechanismus je ten, že se pomocné sikativy přednostně vážou na povrch pigmentů a plniv a primární sikativy tak zůstanou pohyblivé a neztrácejí tak svoji aktivitu.

Hlavní funkcí sikativ na bázi zinku je, že ponechávají film otevřený po delší dobu tím, že zpomalují vytvoření pevné vrstvy na povrchu filmu, a tím zlepšují příjem kyslíku v celé tloušťce filmu. Díky tomu dochází k lepšímu proschnutí a vzniklý film je tvrdší, má lepší lesk a nedochází k povrchovému zvrásnění. Tyto sikativy mají velmi světlou barvu, a proto mohou být použity i ve velkém množství, aniž by docházelo k zabarvení filmu.

Lithiové sikativy zlepšují jak prosychání, tak i tvrdost nátěru a zároveň snižují tendenci povrchových sikativ k tvorbě vrásek na povrchu filmu. Jsou účinné v systémech s nízkou molekulovou hmotností pojiv. Díky tomu se lithiové sikativy hodí do nátěrových filmů s vysokým obsahem sušiny. Také zlepšují stabilitu při skladování vodou ředitelných alkydových nátěrových hmot

Sikativy na bázi vápníku mají značný synergický efekt s povrchovými sikativy a jsou to nejrozšířenější pomocné sikativy. Zlepšují jak tvrdost, tak i lesk vzniklých filmů. Vápník zabraňuje ztrátě aktivity primárních sikativ tím, že se přednostně váže na povrch pigmentů a plniv. Tyto sikativy mají také vyšší alkalitu než ostatní sikativy. Z toho důvodu reagují s volnými mastnými kyselinami lépe než primární sikativy a ty tak neztrácejí svoji aktivitu [11].

1.3.4 Kombinované sikativy

Mnoho studií se zabývá porovnáním účinnosti pomocných sikativ ve spojení s povrchovými sikativy a sekundárními sikativy, a to jak u vodou ředitelných, tak i v rozpouštědlových nátěrových hmotách. Kombinace a koncentrace různých sikativ se liší od jednoho systému ke druhému. Nejčastěji používané kombinace jsou: Co/Zr/Ca, Co/Pb/Ca a Mn/Zr/Ca. Kombinací Co/Zr/Ca se obvykle dosahují rozumné časy zasychání

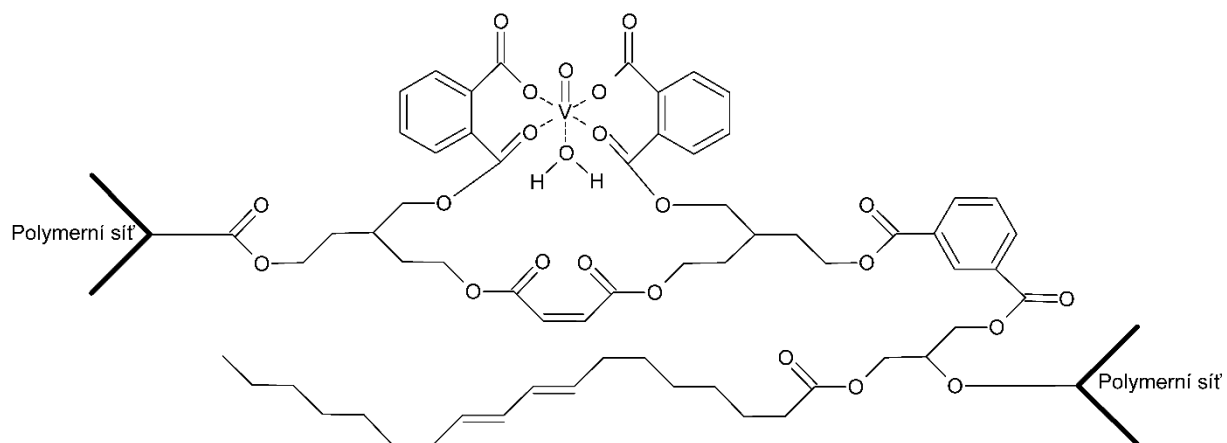
u konvenčních rozpouštědlových alkydových nátěrů. Pro vysoko sušinnové a vodou ředitelné alkydové nátěry je obvyklé nutná modifikace v kombinaci sikativů. Mallegol a kol. studoval efektivitu kombinace Co/Zr/Ca na autooxidaci jak lněného oleje, tak i alkydů [26 - 27]. Při těchto studiích byla sledována koncentrace peroxidů při 25 °C v závislosti na čase za použití kombinací sikativ Co, Co/Zr a Co/Zr/Ca. Pro kombinované sikativy Co/Zr a Co/Zr/Ca byla zjištěna nižší koncentrace peroxidů. Toto snížení bylo způsobeno zrychlením rozkladu hydroperoxidů působením kobaltu v přítomnosti Zr, respektive kombinace Zr/Ca. Bez Co nevykazovaly jak Zr, tak i kombinace Zr/Ca žádné katalytické účinky na rozklad hydroperoxidů. Bylo tak navrženo, že kobaltnaté sikativy urychlují oxidační fázi zasychání alkydové pryskyřice, zatímco zirkoniové sikativy urychlují polymerizační reakce. Tabulka 2 uvádí doporučené kombinace sikativů pro různé pojivové systémy.

Tabulka 2: Kombinace sikativ pro různé pojivové systémy (koncentrace kovu jsou uváděny jako hmotnostní % sušiny pojiva) [11].

Typ pojiva	Primární sikativ	Pomocný sikativ
Vysychavý olej	0,03% Co nebo Mn	0,2% Zr, 0,1% Ca
Alkyd o střední olejové délce	0,04% Co	0,2% Zr, 0,1% Ca
Alkyd o dlouhé olejové délce	0,05% Co	0,3% Zr, 0,1% Ca

1.4 Sikativy s obsahem vanadu

Sikativační aktivita vanadu je známá již poměrně dlouhou dobu F. H. Rhodes [28] zkoušel použít vanadyl resináty a vanadyl linoleáty jako sikativy pro olejové nátěrové hmoty. Nicméně sikativační aktivita těchto sloučenin byla v porovnání s tehdy používanými sikativy velmi nízká. V současné době se touto problematikou zabývá pouze patentová literatura. Jeden z patentů se zabývá použitím sloučenin vanadylu pro vodou ředitelné nátěrové hmoty [29]. V tomto patentu byla použita sloučenina VO(acac)₂ (**VO-1**). Kdy byl připraven její vodný roztok a to tak, že k míchané suspenzi **VO-1** ve vodě byla postupně přidávána koncentrovaná HCl. Druhý patent [30] se zabývá použitím sloučenin vanadu pro tiskařské inkousty, kdy jako sikativ používali Vanadylový iont (VO²⁺), který byl vázán přes karboxylové skupiny na polymerní strukturu aniontové povrchově aktivní látky (Obrázek 11). V minulosti nabízela firma OMG Borchers GmbH dva zkušební sikativy na bázi vanadu. V současné době však byly tyto výrobky staženy z jejich nabídky.



Obrázek 11: Struktura vanadylového sikativu navrženého pro tiskařské inkousty [30]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie

1-brombutan, C_4H_9Br , 99%, Sigma-Aldrich
1-bromhexan, $C_6H_{13}Br$, 99%, Sigma-Aldrich
1-bromoktan, $C_8H_{17}Br$, 99%, Sigma-Aldrich
2-ethylhexanoát kobaltnatý, $C_{16}H_{30}O_4Co$, 65% roztok v lakovém benzínu, Sigma-Aldrich
aceton, C_3H_6O , p.a., Penta, $t_v = 56-57^\circ C$
acetonitril, C_2H_3N , p.a., Penta, $t_v = 81^\circ C$
acetylaceton, $C_5H_8O_2$, p.a., Penta
benzoylacetone, $C_{10}H_{10}O_2$, 99%, Sigma-Aldrich
dibenzoylmethan, $C_{15}H_{12}O_2$, 98%, Sigma-Aldrich
diethylether, $C_4H_{10}O$, p.a., Penta, $t_v = 39^\circ C$
dichlormethan, CH_2Cl_2 , p.a., Penta, $t_v = 40^\circ C$
etanol, C_2H_6O , Penta, $t_v = 78^\circ C$
ethyljodid, C_2H_5I , 99%, Sigma-Aldrich
hydroxid sodný, NaOH, p.a., Penta
CHS-Alkyd S401X55, Spolchemie, a.s.
CHS-Alkyd S471X60, Spolchemie, a.s.
CHS-Alkyd S621W60, Spolchemie, a.s.
CHS-Alkyd T501WX55, Spolchemie, a.s.
jodid draselný, KI, 99%, Sigma-Aldrich
kyselina 2-ethylhexánová, $C_8H_{16}O_2$, 99%, Sigma-Aldrich
kyselina sírová, H_2SO_4 , 96%, Penta
methylethylketoxim, C_4H_9ON , čistý, Servo Delden
methyljodid, CH_3I , 99%, Sigma-Aldrich
n-hexan, C_6H_{14} , p.a., Penta, $t_v = 68-69^\circ C$
oxid vanadičný, V_2O_5 , 98%, Sigma-Aldrich
síran hořečnatý, $MgSO_4$, 97%, Sigma-Aldrich
toluen, C_7H_8 , p.a., Penta, $t_v = 111^\circ C$
uhličitan draselný, K_2CO_3 , 99%, Sigma-Aldrich
uhličitan sodný, Na_2CO_3 , 99%, Sigma-Aldrich

2.2 Příprava sloučenin

Všechny syntézy, které byly prováděny pod inertní atmosférou dusíku, byly provedeny za použití Schlenkových technik. Veškerá rozpouštědla pro syntézy pod inertní atmosférou byla sušena podle standardních metod [31].

2.2.1 Příprava síranu vanadylu (VOSO_4)

K 10 g čistého oxidu vanadičného (55 mmol) bylo v kádince o objemu 250 ml přidáno 25 ml destilované vody, 18,3 ml 96 % kyseliny sírové (343 mmol) a 50 ml absolutního etanolu (856 mmol). Směs za stálého míchání byla zahřívána k varu na silikonové lázni. V průběhu reakce původní směs nejprve ztmavla, pak se stala světle zelenou a posléze vznikl tmavě modrý roztok. Reakční směs byla zfiltrována přes fritu (S4). Čirý roztok byl odpařen do sucha. Získaný surový produkt byl přečištěn extrakcí acetonitrilem. Čistý produkt byl poté promyt dietylerem a usušen na vakuu. Výtěžek: 19,58 g (90,2 mmol 82,0%), $\text{EPR}(\text{H}_2\text{O})$: $A_{\text{iso}}=116 \cdot 10^{-4} \text{ T}$; $g_{\text{iso}}=1,949$.

2.2.2 Příprava oxo-bis(pentan-2,4-dionato)vanadičného komplexu [$\text{VO}(\text{acac})_2$, VO-1]

2,25 g (13,8 mmol) VOSO_4 bylo rozpuštěno v 10 ml H_2O . K roztoku bylo přidáno 2,77 g (27,6 mmol) acetylacetonu a směs byla za stálého míchání neutralizována přidávkou roztoku Na_2CO_3 . Vylučování produktu bylo ukončeno při dosažení pH 5,5 (ustává pění reakční směsi). Vyloučený produkt byl odfiltrován a promyt éterem a usušen pod vakuem v exsikátoru. Surový produkt byl přečištěn extrakcí toluenem v Soxhletově extrakčním nástavci. Výtěžek: 2,27 g (8,57 mmol, 62,04 %). Elementární analýza: vypočítaná pro ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$): C, 45,30, H, 5,32 nalezená: C 44,9, H 5,1. $\text{EPR}(\text{toluen})$: $|A_{\text{iso}}|=108,7 \cdot 10^{-4} \text{ T}$; $g_{\text{iso}}=1,952$. IR (ATR-C, cm^{-1}): 991,6 m ($\nu_{\text{V=O}}$).

2.2.3 Příprava oxo-bis(1-fenylbutan-1,3-dionato)vanadičného komplexu [$\text{VO}(\text{ba})_2$, VO-2]

3,75 g VOSO_4 (23 mmol) bylo rozpuštěno v 15 ml H_2O . 7,46 g benzoylacetonu bylo rozpuštěno v 10 ml etanolu. Oba roztoky byly smíchány. Prakticky ihned vypadla zelená sraženina. Vyloučený produkt byl odfiltrován na skleněné fritě, promyt éterem a usušen pod vakuem v exsikátoru. Surový produkt byl přečištěn extrakcí toluenem na Soxhletově extrakčním nástavci. Výtěžek: 6,45 g (16,57 mmol, 72,04 %). Elementární analýza:

vypočítaná pro (C₂₀H₁₈O₅V): C, 61,70; H, 4,66 nalezená: C 60,7, H 4,8. EPR(toluen): |A_{iso}|=108,3·10⁻⁴ T; g_{iso}=1,954. IR (ATR-C, cm⁻¹): 993,2 m (ν_{V=O}).

2.2.4 Příprava oxo-bis(1,3-difenylpropan-1,3-dionato)vanadičného komplexu [VO(dba)₂, VO-3]

Syntéza probíhá dle stejného postupu jako VO(ba)₂. 3,75 g VOSO₄ (23 mmol), 10,32 g (46 mmol) dibenzoylmetanu. Výtěžek: 7,2 g (14,02mmol, 60,96 %). Elementární analýza: vypočítaná pro (C₃₀H₂₂O₅V): C, 70,18; H, 4,32 nalezená: C 69,9, H 4,5. EPR(toluen): |A_{iso}|=107,5 ·10⁻⁴ T; g_{iso}=1,951. IR (ATR-C, cm⁻¹): 992,7 m (ν_{V=O}).

2.2.5 Příprava oxo-bis (3-methylpentan-2,4-dionato)vanadičného komplexu [VO(Me-acac)₂, VO-4]

Komplex byl připraven dle následující procedury. 1,5 g (6,38 mmol) VOSO₄ bylo rozpuštěno v 10 ml vody. K roztoku bylo přidáno 1,46 g (12,76 mmol) 3-Me-Hacac. Ke směsi byl po kapkách přidáván roztok Na₂CO₃, aby se pH změnilo z 2 na 4; vypadl zelený produkt. Produkt byl extrahován CH₂Cl₂. Extrakt byl vysušen MgSO₄ a odpařen. Pevný produkt byl promyt 4 x 10 ml hexanu a vysušen ve vakuu. Výtěžek: 1,06 g (3,62 mmol, 56,74%). Elementární analýza: vypočítaná pro (C₁₂H₁₈O₅V): C, 49,16; H, 6,19 nalezená: C 48,95, H 6,22. EPR(toluen): |A_{iso}|=105,1 ·10⁻⁴ T; g_{iso}=1,949. IR (ATR-C, cm⁻¹): 977 m (ν_{V=O}).

2.2.6 Příprava oxo-bis(3-ethylpentan-2,4-dionato)vanadičného komplexu [VO(Et-acac)₂, VO-5]

1,59 g (6,75 mmol) VOSO₄ bylo rozpuštěno v 10 ml vody. K roztoku bylo přidáno 1,73 g (13,5 mmol) 3-Et-Hacac. Ke směsi byl po kapkách přidáván roztok Na₂CO₃ aby se pH změnilo z 2 na 4; vypadl zelený produkt. Produkt byl extrahován CH₂Cl₂. Extrakt byl vysušen MgSO₄ a odpařen. Pevný produkt byl promyt 4 x 10 ml hexanu a vysušen ve vakuu. Výtěžek: 1,36 g (4,22 mmol, 62,55%). Elementární analýza: vypočítaná pro (C₁₄H₂₂O₅V): C, 52,34; H, 6,90 nalezená: C 52,11, H 6,99. EPR(toluen): |A_{iso}|=104,6 ·10⁻⁴ T; g_{iso}=1,949. IR (ATR-C, cm⁻¹): 995,6 m (ν_{V=O}).

2.2.7 Příprava oxo-bis(3-n-butylpentan-2,4-dionato)vanadičného komplexu [VO(Bu-acac)₂, VO-6]

Ligand byl připraven dle následující procedury. 250 ml acetonu, 20 g (200 mmol) Hacac, 31 g (224 mmol) K₂CO₃, 17 g (102 mmol) KI a 29,8 g (217 mmol) 1-bromoktanu bylo

smícháno v 500ml baňce pod inertní atmosférou. Směs byla zahřívána v baňce pod zpětným chladičem k varu po dobu dvou dní. Následně byla směs zfiltrována a promyta acetonem. Rozpouštědlo bylo odpařeno a surový produkt byl přečištěn vakuovou destilací. Výtěžek: 15,9 g (102 mmol, 50,9%). Elementární analýza: vypočítaná pro (C₉H₁₆O₂): C, 69,19; H, 10,32 nalezená: C 69,45,11, H 10,08.

Komplex byl připraven dle následující procedury. 1,39 g (8,5 mmol) VOSO₄ bylo rozpuštěno v 10 ml vody. K tomuto roztoku bylo přidáno 2,65 g (16,9 mmol) 3-*n*-Bu-Hacac. Následně byl k roztoku přidáván roztok Na₂CO₃ tak dlouho, dokud nebylo dosaženo neutrálního pH. Tato směs pak byla 3 hodiny míchána za pokojové teploty. Produkt byl ze směsi vyextrahován dichlormethanem. Rozpouštědla a nezreagovaný ligand byl následně odpařen vakuovou destilací. Surový produkt byl následně promyt hexanem za nízké teploty (-30 °C) a usušen na vakuu. Celá reakce probíhala v inertní atmosféře dusíku. Výtěžek: 1,32 g (3,50 mmol, 41,4 %). Elementární analýza: vypočítaná pro (C₁₈H₃₀O₅V): C, 57,29; H, 8,01 nalezená: C 57,02, H 7,85. EPR(toluen): |A_{iso}|=103,9 · 10⁻⁴ T; g_{iso}=1,948. IR (ATR-C, cm⁻¹): 996 m (ν_{V=O}).

2.2.8 Příprava oxo-bis(3-*n*-hexylpentan-2,4-dionato)vanadičného komplexu [VO(Hex-acac)₂, VO-7]

Ligand i komplex byl připraven dle stejné procedury jako v případě VO(Bu-acac)₂. 250 ml acetonu, 20g (200 mmol) Hacac, 31 g (224 mmol) K₂CO₃, 17 g (102 mmol) KI a 33 g (200 mmol) 1-bromhexanu. Výtěžek: 19,46 g (106 mmol, 52,9 %) Elementární analýza: vypočítaná pro (C₁₁H₂₀O₂): C, 71,70; H, 10,94 nalezená: C 71,48, H 10,65.

1,39 g (8,5 mmol) VOSO₄, 3,11g (16,9 mmol) 3-*n*-Hex-Hacac. Výtěžek: 1,89 g (4,36 mmol, 51,6 %). Elementární analýza: vypočítaná pro (C₂₂H₃₈O₅V): C, 60,96; H, 8,84 nalezená: C 60,62, H 8,99. EPR(toluen): |A_{iso}|=103,9 · 10⁻⁴ T; g_{iso}=1,948. IR (ATR-C, cm⁻¹): 993 m (ν_{V=O}).

2.2.9 Příprava oxo-bis(3-*n*-oktyl-pentan-2,4-dionato)vanadičného komplexu [VO(Oct-acac)₂, VO-8]

Ligand i komplex byl připraven dle stejné procedury jako v případě VO(Bu-acac)₂. 250 ml acetonu, 20 g (200 mmol) Hacac, 31 g (224 mmol) K₂CO₃, 17 g (102 mmol) KI a 38,62 g (200 mmol) 1-bromoktanu. Výtěžek: 19,9 g (94 mmol, 46,9 %) Elementární analýza: vypočítaná pro (C₁₃H₂₄O₂): C, 73,54; H, 11,39 nalezená: C 73,34, H 11,30.

1,39 g (8,5 mmol) VOSO_4 , 3,57 g (16,9 mmol) 3-*n*-Oct-Hacac. Výtěžek: 1,81 g (3,70 mmol, 43,5 %). Elementární analýza: vypočítaná pro $(\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{V})$: C, 63,78; H, 9,47 nalezená: C 63,59, H 9,63. EPR(toluen): $|A_{\text{iso}}|=10,37 \cdot 10^{-4}$ T; $g_{\text{iso}}=1,949$. IR (ATR-C, cm^{-1}): 995 m^{-1} ($\nu_{\text{V=O}}$).

2.2.10 Příprava 2-ethylhexanoátu vanadylu [$\text{VO}(\text{octoat})_2$, VO-9]

1,5 g VOSO_4 (9,2 mmol) bylo rozpuštěno ve vodě. Poté bylo do reakční směsi přidáno 2,65 g kyseliny 2-ethylhexanové. Reakční směs byla zneutralizována přidávkem ekvimolárního množství Na_2CO_3 (0,98 g, 9,2 mmol). Reakční směs byla míchána 10 minut. Produkt byl vyextrahován 50 ml dichlormetanu. Roztok dichlormetanu byl promýván vodou do neutrální reakce. Poté byl roztok usušen MgSO_4 . Následně byl dichlormetan odpařen na rotační vakuové odparce. Byl získán tmavě zelený roztok $\text{VO}(\text{octoat})_2$ v kyselině 2-ethylhexanové. Jelikož se nepodařilo izolovat čistý produkt, byla jeho koncentrace stanovena pomocí AAS na pracovišti katedry analytické chemie. Koncentrace vanadyl oktoátu v kyselině 2-ethylhexanové byla 33,4 %. EPR(toluen): $g_{\text{iso}} = 1,958$. IR (ATR-C, cm^{-1}): 997 m^{-1} ($\nu_{\text{V=O}}$).

2.3 Příprava modelových nátěrových filmů

Testované sloučeniny byly rozpuštěny buď přímo v alkydové pryskyřici, nebo byly rozpuštěny v co nejmenším množství toluenu. Tento roztok byl následně smíchán s alkydovou pryskyřicí po dobu minimálně 10 minut. Poté následovala 20minutová pauza, během které z připravené nátěrové hmoty unikly vzduchové bubliny, které do roztoku byly zaneseny v průběhu míchání. Takto připravená nátěrová hmota byla nanášena na skleněné podložky krabicovým pravítkem. Velikost štěrbin a rozměry skleněné podložky se lišily podle typu měření. Pro měření doby zasychání alkydové pryskyřice pomocí B.K. Drying Recorder bylo použito pravítko s velikostí štěrbin 76 μm a rozměry skleněné podložky byly 2,5x32x0,02 cm. Pro měření povrchové tvrdosti bylo použito pravítko o velikosti štěrbin 150 μm a rozměry skleněné podložky byly 10x20x0,05 cm. Takto připravené modelové filmy byly nechány stárnout ve standardních podmínkách ($t = 23$ °C a relativní vlhkost 55 %).

2.4 Experimentální metody

2.4.1 Měření doby zasychání pomocí hrotu

Sikativační aktivita studovaných komplexů byla stanovována použitím přístroje BYK Drying Time Recorder. Zařízení je vybaveno jehlami s kulovitým hrotem. Tato jehla je tažena po celé délce testovacího skla (zatížena 5 g) za standardních laboratorních podmínek (teplota 23 °C a relativní vzdušná vlhkost 55 %). Modelové filmy byly připraveny pomocí krabicového pravítka (tloušťka mokrého filmu byla 76 μm). Ze získané stopy můžeme odečíst 4 fáze zasychání. V první fázi je film kapalný v celém svém objemu a jehla nezanechává žádnou stopu (film se hned za jehlou slije zpět dohromady). Ve druhé fázi film začíná polymerovat. Povrch nátěrového filmu je značně lepkavý a jehla zanechává tlustou a nepřerušovanou stopu. Na konci této fáze se již na povrchu testovaného filmu nepřichytává prach. Ve třetí fázi přestává být povrch filmu lepkavý a začíná polymerizovat v celém svém objemu. Jehla zanechává tenkou a přerušovanou stopu. V poslední fázi je modelový film zaschlý v celém svém objemu. Jehla již putuje po povrchu filmu a nezanechává žádnou viditelnou stopu. Tato fáze se také nazývá celková doba zaschnutí a je tak hlavním ukazatelem účinnosti jednotlivých sikativačních systémů. Platí zde jednoduchá úměra, čím je celková doba zaschnutí kratší, tím je daný sikativační systém účinnější. Toto měření poskytuje údaje o tom, jak sikativy ovlivňují zasychání hlavně v počátečních fázích [32, 33].

2.4.2 Měření relativní tvrdosti nátěrových filmů

Vývoj tvrdosti modelového filmu, poskytuje informace o sikativační aktivitě v delším časovém horizontu. Měření bylo prováděno na kyvadle Persoz (Elcometer Pendulum Hardness Tester) v souladu s normou ISO 1522. Principem metody je měření počtu kyvů kyvadla do doby, než je amplituda utlumena z 12° na 4°. Čím je modelový film tvrdší, tím je zaznamenáván vyšší počet kyvů. Na očištěné a odmaštěné skleněné desky (20x10 cm) byl nanesen film pomocí krabicového pravítka se šterbinou 150 μm (tloušťka mokrého filmu). Tvrdost filmu byla měřena po dobu 100 dní. Naměřené hodnoty byly vztaženy k počtu kyvů na skleněném standardu a vyjádřeny jako relativní tvrdost v procentech [32, 33].

2.4.3 FTIR spektroskopie

FTIR spektroskopie patří do skupiny nedestruktivních metod. Infračervené záření je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78 - 1000 μm což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800 - 10 cm⁻¹. Infračervená oblast je rozdělena na blízkou (NIR) oblast 13000 -

4000 cm^{-1} , střední (MIR) oblast 4000 - 200 cm^{-1} a vzdálenou (FAR) oblast 200 - 10 cm^{-1} . Pro identifikaci a určování chemické struktury je pak nejvýznamnější MIR oblast. Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Míra absorpce infračerveného záření molekulou je určena derivací dipólového momentu molekuly, a proto se může stát, že u symetrických molekul nejsou některé vibrace v IR spektru aktivní tzn., že se neprojeví ve spektru odpovídajícím absorpčním pásem. Molekula sama o sobě však permanentní dipól mít nemusí. Je třeba pouze jeho změna při změně vibračního stavu. Amplituda výchylek u jednotlivých atomů molekuly jsou pro jednotlivé vibrace rozdílné, často můžeme vibrační pohyb molekuly při vibraci přiřadit určité funkční skupině nebo vazbě. Takové vibrace skupiny nebo vazby jsou pak pouze v malé míře ovlivňovány ostatními atomy v molekule, a proto se poloha absorpčních pásem a jejich intenzita příliš neliší podle toho, je-li funkční skupina vázána v různých molekulách. Tato oblast v rozsahu 4000 - 1500 cm^{-1} se nazývá oblast charakteristických vibrací. Pásky v oblasti 1500 - 400 cm^{-1} se pak nazývají oblasti „otisku palce“.

Měření IR spekter se provádí na třech základních typech přístrojů. Disperzních, nedisperzních a interferometrických.

2.4.3.1 FTIR spektrometr

Zdrojem záření v moderních interferometrických spektrometrech je laser. Na rozdíl od disperzních spektrometrů obsahuje tento typ spektrometrů nejčastěji interferometr na principu Michelsonova interferometru. Hlavní součástí je dělič paprsků, což je pohyblivé a pevné zrcadlo. Jelikož je na vstupu polychromatické záření, je signál opouštějící interferometr a dopadající na detektor součtem všech interferencí při všech možných frekvencích. Proto každý zaznamenaný interferogram obsahuje veškeré spektrální informace. Fourierovou transformací se pak daný interferogram převádí z časové škály do frekvenční nebo vlnčtové. Takto se získá spektrum odpovídající jednomu skenu. S opakovaným pohybem zrcadla jsou získávány další interferogramy, z nichž je pak získáno průměrné spektrum vzorku. Systém pracuje jako jedno paprskový, a proto se musí nejdříve změřit pozadí a až po tom vzorek. Poměr těchto hodnot teprve vede ke spektru.

2.4.3.2 FTIR spektrometr s ATR technikou

Technika zeslabeného úplného odrazu (ATR-Attenuated Total Reflection) je založena na principu jednoduchého či vícenásobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní

měřeného vzorku a měřícího krystalu s dostatečně vysokým indexem lomu. Svazek paprsků je přiveden na krystal, tak aby úhel dopadu na fázové rozhraní vyhověl podmínce totálního odrazu. Vzorek musí být s krystalem v dokonalém kontaktu s ATR krystalem. To je nutné kvůli dostatečnému průniku záření ve formě evanescentní vlny do vzorku. Dojde-li k absorpci záření o určité vlnové délce vzorkem, pak tato složka bude v totálně odraženém spektru zeslabena. Penetrační hloubka záření do povrchu vzorku je jen v jednotkách μm . Vzhledem k více násobnému odrazu na fázovém rozhraní však získáme velmi kvalitní spektrum odpovídající transmisnímu spektru měřeného při tloušťce vzorku řádově desítek μm . Pro výrobu ATR krystalů se nejčastěji používá ZnSe, Ge či Si.

ATR je účinnou a rychlou technikou měření IR spekter, která oproti měření v květetě vyžaduje minimální přípravu vzorku pro analýzu [34].

Pro měření IR spekter byl použit Nicolet iS50. Měřicí rozsah tohoto spektrometru je $27000 - 20 \text{ cm}^{-1}$ (závisí na použitém děliči paprsků). Přístroj je vybaven automatickým měničem děliče paprsků. Dále je přístroj vybaven diamantovým ATR nástavcem. Měřicí rozsah $5000 - 80 \text{ cm}^{-1}$. IR spektrum připravených komplexů bylo měřeno ATR technikou (32 skenů/spektrum, rozlišení 2 cm^{-1}). Kinetika zasychání alkydových pryskyřic byla měřena v klasickém transmisním modu viz následující kapitola.

2.4.3.3 Měření kinetiky autooxidace pomocí FTIR spektroskopie

Pro měření kinetiky autooxidačních procesů jsou zajímavé oblasti $3650 - 3125 \text{ cm}^{-1}$, což odpovídá valenčním vibracím přítomných - OH skupin, což mohou být hydroperoxydy, alkohol, voda nebo karboxylové kyseliny, které mohou být v alkydech přítomny z neúplné esterifikace anhydridu kyseliny ftalové. Oblast v rozmezí $3014 - 2997 \text{ cm}^{-1}$ odpovídá valenční vibraci vazby C-H na α uhlíku v sousedství dvojně vazby. Pásky v oblasti $1011 - 947 \text{ cm}^{-1}$ odpovídají vibracím cis - trans a trans- trans konjugovaných dvojných vazeb. Z hlediska zasychání alkydů je nejdůležitější oblast $3015 - 2997 \text{ cm}^{-1}$. A to proto, že v prvním kroku radikálové autooxidační reakce dochází k odtržení α - vodíku na aktivované methylenové skupině. Touto reakcí zaniká C - H vazba projevující se vibračním pásem při vlnótu 3010 cm^{-1} . Pokles intenzity absorpčního pásu je tedy přímo spojen s prvním krokem oxopolymerační reakce. Integrací absorpčního pásu při vlnótu 3010 cm^{-1} v mezích od 2992 cm^{-1} do 3025 cm^{-1} získáme jeho plochu, která je přímo úměrná koncentraci aktivních CH vazeb v zasychajícím filmu. Změna plochy absorpčního pásu pak indikuje časovou změnu substrátu při jeho autooxidaci. Vynesením hodnot přirozeného logaritmu plochy pásu při 3010 cm^{-1} proti času, získáme graf, ze kterého lze odečíst inhibiční periodu, tj. doba potřebná

k zahájení autooxidační reakce. Směrnice lineární závislosti pak udává rychlostní konstantu reakce. Tento případ lze ale využít pouze při použití modelových sloučenin jako je např. ethyl linoleát, které zůstávají během celé doby autooxidace kapalné. Při použití alkydu nemá křivka lineární průběh, protože zde rychlost reakce významně ovlivňuje i rychlost difúze molekul kyslíku do zasychajícího nátěru. V tomto případě lze z grafu odečíst maximální hodnotu rychlostní konstanty ($k_{CH,max}$) z úseku, kde je křivka nejstrmější a také čas (t_{max}), kdy má k_{CH} největší hodnotu. Pomocí této metody se tak dají porovnávat různé systémy a studovat tak, jaké účinky mají na zasychání alkydů jednotlivé sikativy nebo antioxidanty (2).

Modelový nátěrový film, který obsahuje studovaný sikativační systém se pomocí speciálního pravítka, se štěrbinou 100 μm , nanese na krystal chloridu sodného. Ten se vloží do přístroje a měří se každých 5 minut IR spektrum. Měření probíhá v transmisním módu [29, 35, 36].

2.4.4 EPR spektroskopie

Elektronová paramagnetická rezonance (EPR), někdy také elektronová spinová rezonanční spektroskopie (ESR) je magnetická rezonanční metoda. Princip metody je analogický s NMR, pouze místo excitace spinu atomových jader dochází k excitaci elektronových spinů. Tato metoda se tedy využívá ke studiu látek, které mají nevykompenzovaný elektronový spin (obsahují nepárový elektron). EPR spektroskopie se nejčastěji používá k charakterizaci chelátových komplexů, krystalové a molekulové struktury, vlastnosti polovodičů a vzniku barevných center v krystalech, mechanismu radikálových reakcí, procesů inhibice, interakce záření s látkou, mechanismu katalýzy a povahy aktivních center povrchů, enzymatických procesů a karcinogenní aktivity.

Paramagnetické částice a centra poskytující EPR signály, lze je rozdělit do několika skupin:

- ionty a komplexy přechodných kovů (Fe^{III} , Cu^{II} , Co^{II} , Ni^{I} , Mn^{II} , Ni^{I} , Ti^{III} , V^{IV} , Nb^{IV} ...)
- ionty a komplexy vzácných zemin
- poruchy v krystalových mřížkách (F - centra, elektrony zachycené vakancemi, deficit elektronů)
- biradikály (molekuly obsahující dva nepárové elektrony natolik od sebe vzdálené, že interakce mezi nimi je velmi slabá)
- tripletové stavy (dva nepárové elektrony se buď přímo nacházejí v tripletovém stavu, nebo do něj mohou být převedeny)

- radikály (stabilní organické radikály a aromatické iontové radikály, nestabilní volné radikály vytvořené účinkem tvrdého záření, volné radikály vznikající při vysokých teplotách, hoření a pyrolýze, volné radikály makromolekul vznikající při radikálové polymerizaci, degradaci, mechanickým namáháním a ozáření, volné radikály v živé tkáni a v biologických materiálech, radikály ve fyzice zabývající se vesmírem)

Podstatou EPR je interakce elektronu s vnějším magnetickým polem a mikrovlnným zářením. Základními vlastnostmi elektronu jsou klidová hmotnost, náboj a spin. Spin je vnitřní moment hybnosti elektronu a je popsán pomocí kvantové teorie. Volný nepárový elektron má spinové kvantové číslo $s = 1/2$. V magnetickém poli může zaujmout jen určité diskrétní orientace. Počet možných orientací spinu v magnetickém poli je možné vyjádřit vztahem $M_s = 2s + 1$. Jestliže je částice s nenulovým spinem vložena do vnějšího magnetického pole, rozštěpí se původní degenerovaná hladina podle hodnot magnetického spinového kvantového čísla. V případě elektronu tak vzniknou dvě energetické hladiny s kvantovým číslem projekce spinu buď $M_s = 1/2$, nebo $M_s = -1/2$. Tento jev se označuje jako Zeemanovo štěpení. Elektrony s magnetickým kvantovým číslem $M_s = -(1/2)$, které se uspořádaly v opačném smyslu, než je směr siločar vnějšího magnetického pole, mají vyšší energii a elektrony, které se uspořádaly ve směru siločar $M_s = +(1/2)$ mají energii nižší. Rozdíl energie ΔE mezi těmito hladinami je dán rovnicí **23**.

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \left(\frac{1}{2}\right) g_e \cdot \beta_e \cdot B - \left(-\frac{1}{2}\right) g_e \cdot \beta_e \cdot B = g_e \cdot \beta_e \cdot B = h \cdot \nu \quad \text{Rovnice 23}$$

Přechod energie mezi dvěma hladinami je spojený s absorpcí nebo emisí záření. Podle zásad kvantové mechaniky jsou dovoleny jen takové přechody, při kterých je splněna podmínka, že $\Delta M_s = \pm 1$. Rozdíl energie mezi dvěma hladinami odpovídá záření s frekvencí ν .

$$\Delta E = g_e \cdot \beta_e \cdot B = h \cdot \nu \quad \text{Rovnice 24}$$

Rovnice **24** je tzv. rezonanční podmínka v EPR spektroskopii a říká, že k absorpci dojde ve chvíli, kdy energetický rozdíl dvou hladin je přesně tak velký, jako je energetická bohatost fotonu. Jinak řečeno, je zde určitá frekvence elektromagnetického záření, která bude indukovat přechod mezi dvěma stavy.

Z EPR signálu lze získat řada informací. Pro běžnou chemickou potřebu jsou většinou nejdůležitější informace identifikační a strukturní. U každé spektrální linie můžeme zjišťovat její polohu, intenzitu a šířku. Poloha je kvalitativní charakteristikou a v EPR se udává pomocí

g-faktoru. Parametr g je tzv. efektivní Zeemanův g -faktor. Každá paramagnetická látka má svou charakteristickou hodnotu g -faktoru, která slouží na charakterizaci polohy signálu. Odchylka g od g_e závisí na schopnosti vnějšího pole B_{ext} indukovat v paramagnetické látce lokální magnetické pole. Intenzita je při splnění patřičných podmínek mírou koncentrace radikálu. K jejímu určení však musíme spektrální linii dvakrát integrovat, neboť její primární záznam je v podobě první derivace absorpčního signálu. Měření koncentrace pomocí EPR je velmi citlivé, nedosahuje však příliš velké přesnosti. Šířka linie se běžně v EPR kvantifikuje vodorovnou vzdáleností maxima a minima na křivce první derivace absorpce ("peak to peak"). V šířce linie se skrývá dynamika spinového systému, která může být ovlivněna rychlostí chemicky zajímavých procesů.

Vzhledem k tomu, že zdrojem EPR spektra je změna v spinovém stavu elektronu lze předpokládat, že všechny EPR spektra pro jedno elektronové uspořádání by měly mít jedno liniové spektrum. Nicméně pokud jsou v molekule v blízkosti nepárového elektronu atomová jádra s nenulovým spinem, dochází k interakci mezi magnetickými momenty elektronu a jader, která se nazývá spin-spinová. Tato interakce vede ke vzniku hyperjemné struktury EPR spekter.

Nespárovaný volný elektron může s magnetickými momenty jádra interagovat dvěma mechanismy. Fermiho kontaktní interakce a dipól-dipólová interakce. Fermiho kontaktní interakce je charakteristická pro látky, jejichž elektrony se nacházejí v s - orbitalu. Jedná se o izotropní interakci magnetické povahy (velikost nezáleží na orientaci radikálů v magnetickém poli). Projevuje se i u volně pohyblivých částic za předpokladu, že alespoň část elektronové hustoty se nachází v s - orbitalu.

Zředěné roztoky kapalin jsou častým objektem EPR studií. Pozorovaná hyperjemná struktura umožňuje posoudit strukturu a distribuci elektronu po skeletu zkoumaných paramagnetických částic. Vysoká citlivost EPR techniky umožňuje studovat radikálové meziproducty s krátkou dobou života v chemických a biochemických systémech [37].

2.4.4.1 Měření EPR spekter testovaných systémů

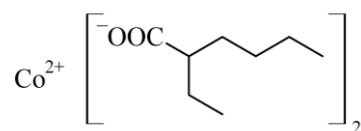
EPR spektra byla měřena na spektrometru Miniscope MS 300 při mikrovlnném záření $\sim 9,5$ GHz. Zřízení bylo nastaveno na hodnotu DPPH ($g_{\text{iso}} = 2,0036 \pm 0,001$). Kapalně roztoky byly měřeny ve skleněné kapiláře ($\varnothing 0,5$ mm) při pokojové teplotě (293 K). Zamrzlé roztoky byly měřeny v křemenných trubkách ($\varnothing 3$ mm) při 123 K. Modelové filmy s obsahem testovaných sloučenin vanadu byly připraveny standardním způsobem (viz kapitola 3.3). Takto připravené filmy zasychaly po dobu 14 dní při pokojové teplotě. Poté byl nátěrový film

seškrábán ze skleněné desky a proměřeny v křemenné trubce (\varnothing 5 mm) při 298 K. Přesnost měření je pro hyperjemnou konstantu $A_{\text{iso}} \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$ T a pro $g_{\text{iso}} \pm 0,001$ [36, 38, 39].

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 2-ethylhexanoát kobaltnatý (Co - Nuodex)

2-ethylhexanoát kobaltnatý je v současné době nejčastěji používaným sikaivem pro všechny na vzduchu schnoucí nátěrové hmoty (Obrázek 12). Je znám pod celou řadou komerčních názvů (např. Co - Nuodex, Borchers® Deca Cobalt 10 atd.) a je také majoritní složkou kombinovaných sikaiv (Octa-Soligen® 141 Z, Octa-Soligen® 155, a další). Z tohoto důvodu byl zvolen jako standard pro srovnání sikaivační aktivity zde studovaných látek. Nejprve však bylo nutné určit ideální koncentrace kobaltnatého sikaivu pro jednotlivé alkydy, které byly použity v průběhu této práce. Byla zvolena koncentrační řada 0,1; 0,06 a 0,03 hm. % Co na sušinu pojiva, přičemž doporučená koncentrace výrobcem je 0,1 hm. % Co. Výsledky z měření doby zasychání a relativní tvrdosti jsou přehledně uvedené v tabulce 3.



Obrázek 12: Chemická struktura Co - Nuodex

Z měření doby zasychání pro alkyd **S40** je velmi dobře patrné, že doporučené dávkování je pro tento alkyd nevhodné. Jak zasychání do prvního stupně, tak i celková doba zasychání byla pro koncentraci 0,1 hm. % Co delší (5,5 h a 7,6 h) než doba zasychání do prvního a celková doba zasychání pro koncentraci 0,06 hm. % Co (2,7 h a 6,9 h). To je patrně způsobeno přesikaivováním systému, kdy se na povrchu velmi rychle vytvoří pevná vrstvička alkydového filmu, která pak znesnadňuje difúzi kyslíku do celého objemu filmu a tím i prodlužuje dobu potřebnou k celkovému zaschnutí filmu. Pro nejnižší koncentraci kobaltnatého sikaivu (0,03 hm. % Co) již byla celková doba zasychání podstatně delší (15,4 h) než u předchozích koncentrací, a tudíž sikaivační aktivita kobaltnatého sikaivu byla při této koncentraci podstatně nižší. V grafu 1 je znázorněn časový vývoj relativní tvrdosti. Z toho je dobře patrné, že z dlouhodobého hlediska není koncentrace kobaltu pro tento alkyd tak důležitá, neboť všechny 3 koncentrace dosáhly podobných hodnot celkové tvrdosti (61,2 - 57,4 %). S tím zřejmě souvisí i zjištění, že i samotný alkyd bez sikaivu dosáhl poměrně vysoké relativní tvrdosti.

Tabulka 3: Doby zasychání (τ) a relativní tvrdosti alkydových filmů s **Co - Nuodex** při různých koncentracích

Koncentrace kovu	Alkyd	τ_1^a [h]	τ_2^b [h]	$H_{rel;10 d.}^c$ [%]	$H_{rel;100 d.}^d$ [%]
0,1	S40	5,5	7,6	25,9	61,2
0,06		2,7	6,9	35,3	58,5
0,03		5,5	15,4	35,8	57,4
-		>24	-	6,8	45,7
0,1	S50	5,2	6,7	20,7	54,1
0,06		7,7	9,5	20,6	53,7
0,03		19,2	24	22,4	49,8
-		>24	-	2,4	33,8
0,1	S60	0,8	4,6	16,0	39,4
0,06		0,6	7,1	15,6	37,2
0,03		1,7	8,5	14,9	33,5
-		>24	-	2,4	18,8
0,1	T50	3,4	4,5	23,4	60,6
0,06		4,8	10,6	22,9	59,5
0,03		6,5	13,2	22,1	52,5
-		-	-	4,6	41,7

^a Koncentrace je uvedena v hmotnostních procentech čistého kovu. ^b První stupeň zasychání. ^c Celková doba zasychání. ^d Relativní tvrdost po 10 dnech. ^e Konečná relativní tvrdost dosažená po 100 dnech.

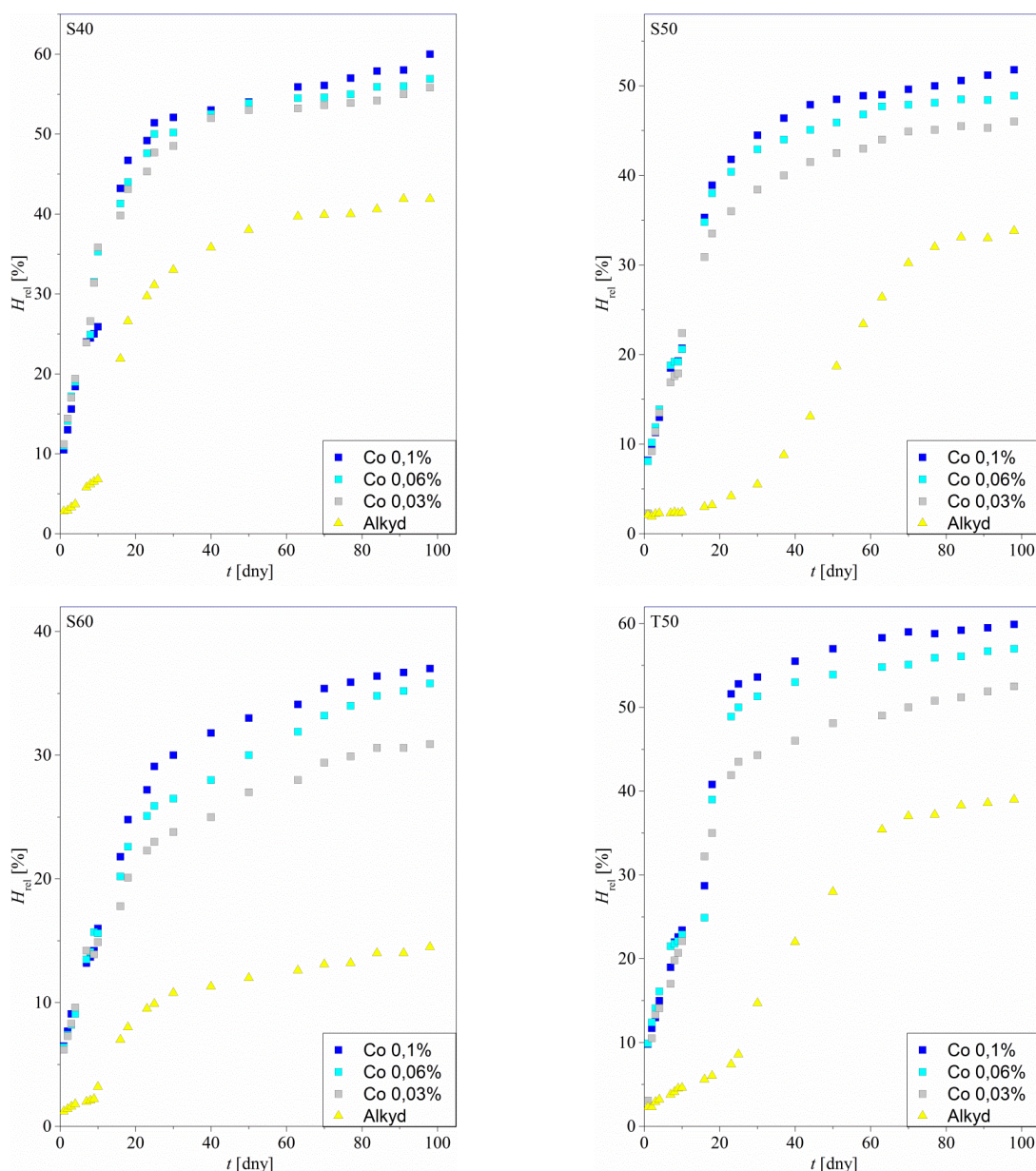
Pro alkyd **S50** je doporučovaná koncentrace 0,1 hm. % Co nejúčinnější. Pro tuto koncentraci byly oba měřené časy nejkratší (5,2 h a 6,7 h). Také koncentrace 0,06 hm. % Co dosahovala poměrně dobrých výsledků, kdy celková doba zasychání nepřesáhla 10 hodin. Při nejnižší koncentraci však **Co - Nuodex** vykazuje na počátku autooxidace jen velmi malé katalytické účinky, kdy celková doba zasychání byla delší než 24 hodin. V grafu 1 je znázorněn vývoj povrchové tvrdosti v závislosti na čase. Z tohoto grafu je dobře patrné, že se snižující se koncentrací sikativu dochází i ke snížení povrchové tvrdosti což je v souladu s výsledky získanými z měření doby zasychání. Zajímavá je hodnota tvrdosti po 10 dnech. Zde byla zaznamenána nejvyšší hodnota pro film s nejnižším obsahem kobaltnatého sikativu (22,4 %). To bylo patrně způsobeno lepším prosycháním filmu v celém jeho objemu, kdy díky nižší katalytické aktivitě nedocházelo k tvorbě pevného filmu na povrchu filmu a difúze kyslíku tak byla rovnoměrná v celém objemu. Zatímco u vyšších koncentrací byla difúze zpomalena pevnou vrstvou na povrchu a až v pozdějších stádiích se projevila vyšší sikativační aktivita vyšší koncentrace kobaltu.

U alkydu **S60** je dobře patrné, že se snižující se koncentrací Co klesá i sikativační aktivita. Nejkratší celková doba zasychání byla zaznamenána pro koncentraci 0,1 hm. % Co (4,6 h), ale i nejnižší koncentrace dosáhla poměrně krátké celkové doby zasychání (8,5 h). Výsledky z měření povrchové tvrdosti jsou v souladu s trendy z měření doby zasychání, kdy se snižující se koncentrací se snižuje povrchová tvrdost filmů, ale i zde jsou rozdíly jen velmi malé (39,4 % pro koncentraci 0,1 hm. % a 33,5 hm. % pro koncentraci 0,03 hm. %). Z těchto výsledků je velmi dobře patrné, že kobaltnatý sikativ je pro tento alkyd použitelný v širokém koncentračním rozmezí.

Pro alkyd **T50** je sikativační aktivita kobaltnatého sikativu velmi podobná jako pro alkyd **S60**. I zde se snižující se koncentrací dochází k poklesu sikativační aktivity, ale rozdíly jsou daleko patrnější, než tomu bylo u alkydu **S60**. Zatímco pro nejvyšší koncentraci byla celková doba zasychání krátká (4,5 h), tak pro zbývající dvě koncentrace byla celková doba zasychání delší než 10 hodin (10,6 h a 13,2h). Z měření relativní tvrdosti je dobře patrné, že z dlouhodobého hlediska není koncentrace až tak důležitá, a to proto, že povrchová tvrdost všech testovaných filmů byla vyšší než 50 %.

Tabulka 4: FTIR rychlostní konstanty a indukční periody pro autooxidaci EL katalyzovanou Co - Nuodex

Koncentrace Co hm. %	$-k_{CH}$ h^{-1}	<i>IP</i> h
0,100	0,410	-
0,067	0,387	0,2
0,050	0,334	0,2
0,033	0,318	0,3



Graf 1: Vývoj relativní tvrdosti v závislosti na čase pro **Co - Nuodex** a různé alkydy

Pro studium mechanismu působení **Co - Nuodex** byla sledována kinetika pomocí FTIR spektroskopie. V tabulce 4 jsou uvedena data pro měření etyl linoleátu (EL) s různou koncentrací **Co - Nuodexu**.

Z těchto výsledků je zřejmé, že se snižující se koncentrací klesá rychlost autooxidace. To je dobře patrné ze snižující se hodnoty rychlostní konstanty. Zároveň se snižující se koncentrací roste délka indukční periody.

Modelové sloučeniny ale zcela přesně neodpovídají reálnému průběhu autooxidace. Proto byla provedena měření na tenké vrstvě alkydové pryskyřice. Výsledky z těchto měření jsou uvedena v tabulce 5. Jak již bylo zmíněno v experimentální části, z hlediska autooxidace

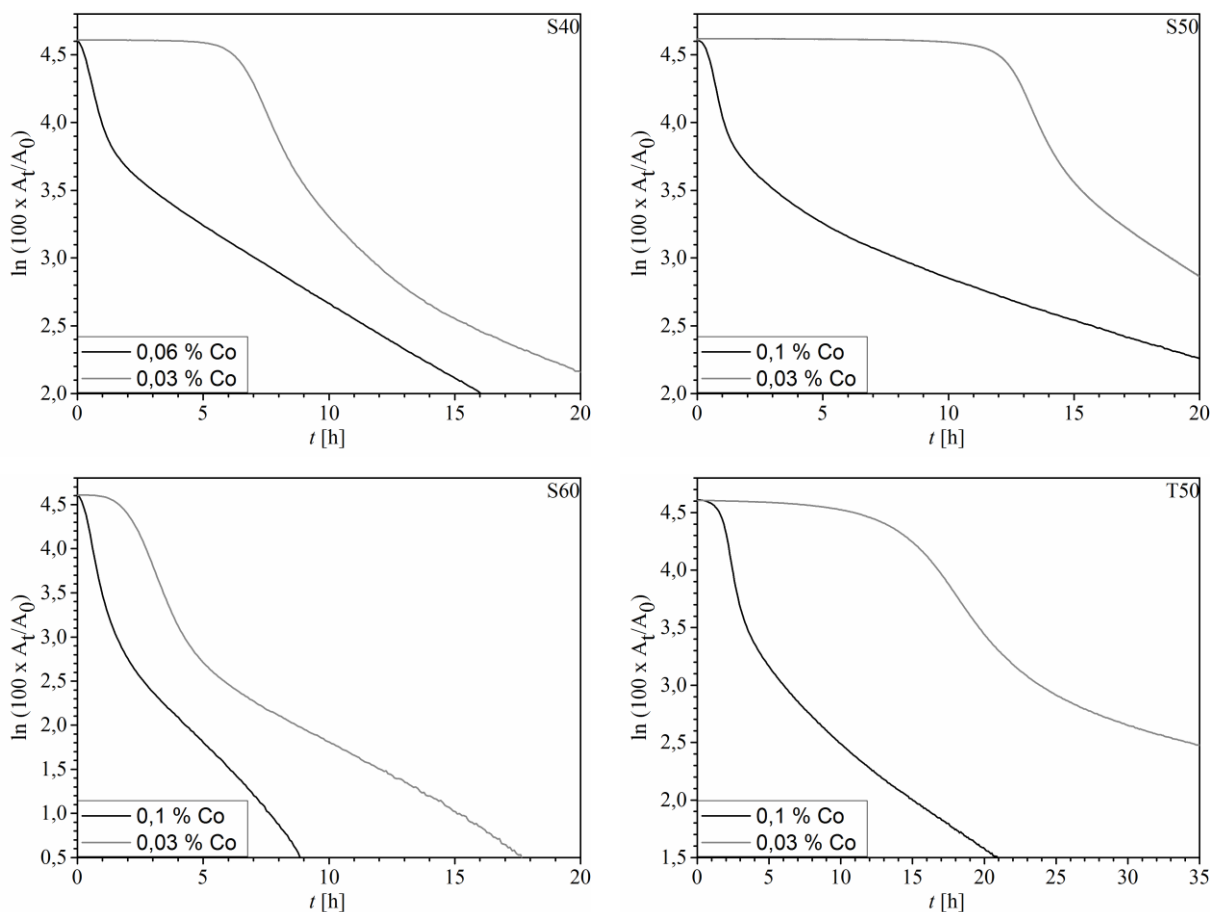
jsou důležité tři oblasti v IR spektru alkydové pryskyřice, a to oblast 3008 cm^{-1} , 995 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} . Změna intenzity IR spektra v závislosti na čase pro tyto oblasti je znázorněna v grafech 2 a 3.

Tabulka 5: Sikativační aktivita **Co - Nuodex** pro různé alkydové pryskyřice měřená pomocí IR spektroskopie

Obsah kovu [hm. %]	Alkyd	$k_{\text{CHmax}}^{\text{a}}$ [h ⁻¹]	t_{max} [h]	$t_{\text{conj.}}^{\text{b}}$ [h]	IP^{c} [h]
0,06	S40	0,79	0,6	2,0	- ^d
0,03		0,43	7,5	10,5	6,2
0,1	S50	1,39	1,4	2,4	0,5
0,03		0,43	13,3	15,8	10,0
0,1	S60	1,56	0,6	1,4	- ^d
0,03		0,74	3,0	4,1	1,9
0,1	T50	0,75	2,3	4,0	1,7
0,03		0,18	17,9	22,5	13,4

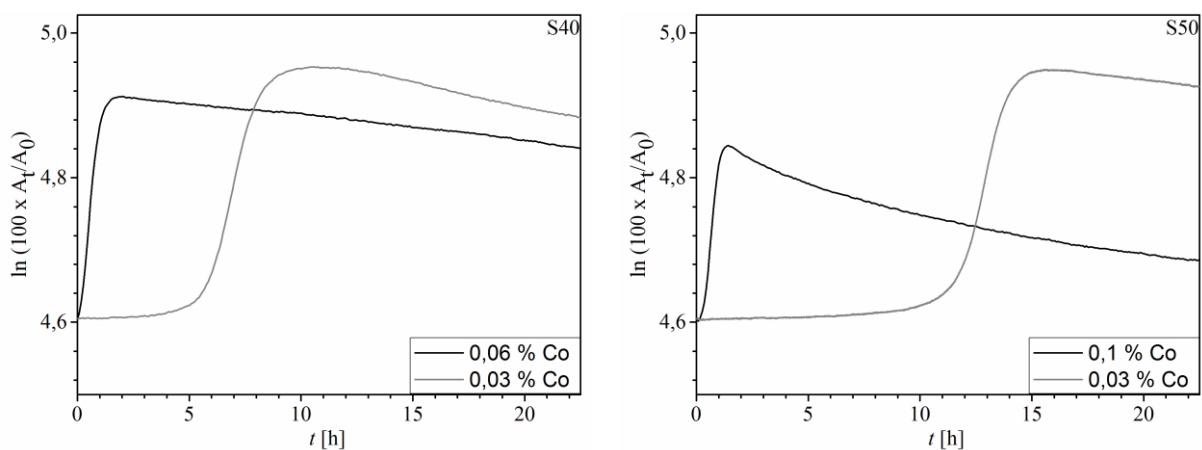
^a Maximální rychlostní konstanta ($k_{\text{CH,max}}$) pozorována v čase t_{max} . ^b Čas, kdy je dosaženo maximální koncentrace dvojných konjugovaných vazeb. ^c Indukční perioda. ^d Nebyla pozorována.

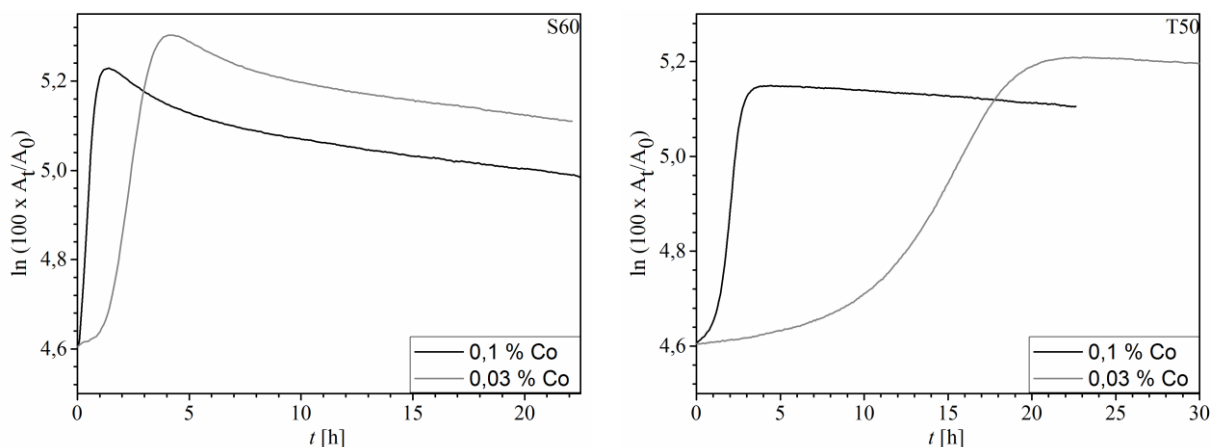
Jak je patrné z hodnot rychlostních konstant, platí zde stejné pravidlo jako u modelových sloučenin, a to, že se snižující se koncentrací kobaltnatého sikativu, klesá rychlost autooxidačních reakcí. To platí pro všechny testované alkydové pryskyřice. Nicméně i toto pravidlo má jisté omezení, kdy za použití příliš vysoké koncentrace kobaltu dochází ke zpomalení autooxidace z důvodu přesikativování systémů. Z grafů je zřejmé, že se snižující se koncentrací roste doba indukční periody. S výjimkou alkydové pryskyřice **S50**, kde i pro optimální koncentraci byla naměřena krátká indukční perioda, nebyla pro optimální koncentraci kobaltu pozorována žádná indukční perioda. Pro nižší koncentrace, a zvláště pak pro alkydové pryskyřice **S50** a **T50** byly pozorovány velmi dlouhé inhibiční periody. Nejmenší rozdíl v délce indukční periody byl zaznamenán u alkydové pryskyřice **S60**, kde sice rychlostní konstanta pro vyšší koncentraci je dvakrát vyšší než pro nižší koncentraci, ale délka indukční periody je pouze 1,6 hodin. Toto měření je v souladu s trendy, jež byly nalezeny u měření celkové doby zasychání a relativní tvrdosti a naznačují, že tento alkyd není tak citlivý na přesné dávkování sikativů jako zbývající alkydové pryskyřice, kde rozdíly v působení optimální a nižší koncentrace sikativu byly velice markantní.



Graf 2: Změna IR spektra alkydových pryskyřic s obsahem **Co - Nuodex** v oblasti 3008 cm^{-1}

Z grafu 3 je dobře viditelné, jak koncentrace sikativů ovlivňuje rychlost tvorby konjugovaných dvojných vazeb. Zatímco pro systémy s optimální koncentrací kobaltnatého sikativu dosahují velmi rychle maximální koncentrace dvojných vazeb, tak pro systémy s obsahem nižší koncentrace sikativu dosahují maxima až po relativně dlouhé době. To samozřejmě souvisí s délkou indukční periody. Je možné vidět, že se snižující se koncentrací sikativu klesá rychlost terminačních reakcí. To se na grafu projevuje vyšší koncentrací dvojných vazeb v systému, a také jejich pozvolnějším úbytkem.

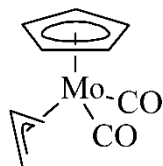




Graf 3: Změna IR spektra alkydových pryskyřice s obsahem **Co - Nuodex** v oblasti 1011-947 cm^{-1}

3.2 $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$ -(**Mo-1**)

Sloučeniny molybdenu ve vyšším oxidačním stavu jsou známé jako katalyzátory pro přenos kyslíku v různých organických syntézách [40, 41]. Nevýhodou těchto sloučenin molybdenu je jejich nízká rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech. Nicméně tento problém se dá vyřešit použitím organokovových prekurzorů jako je právě $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$ viz obrázek **13** [42, 43]. Tato sloučenina je velmi dobře rozpustná v nepolárních rozpouštědlech. Další výhodou je světle žluté zbarvení, které neovlivňuje zbarvení alkydového filmu. Anorganické sloučeniny molybdenu vykazují velmi nízkou toxicitu [44, 45].



Obrázek 13: Struktura **Mo-1**

Sikativační aktivita **Mo-1** samotného a sikativační aktivita **Mo-1** v kombinaci s komerčním kobaltnatým sikativem **Co - Nuodex** byla studována na alkydové pryskyřici **S50**. Experimenty byly prováděny při celkových koncentracích 0,1 % a 0,05 % čistého kovu nebo směsi kovů na sušinu pojiva. Při přípravě směsných sikativ byly zvoleny hmotnostní poměry Mo:Co 4:1, 2:1, 1:1, a 1:2. Všechny získané výsledky byly porovnány s komerčním **Co - Nuodexem** a také s oktoátem molybdenu (**Mo-oktoat**) jako strukturním analogem komerčního kobaltnatého sikativu. I tato sloučenina byla testována samotná a v kombinaci s **Co - Nuodexem**. Příslušná data jsou uvedena v tabulkách **6** a **7**.

Z měření doby zasychání při celkové koncentraci kovů 0,1 % bylo patrné, že **Mo-1** má jen nepatrné sikativační účinky. Při zasychání do prvního stupně bylo sice dosaženo času 4 h, který je srovnatelný s komerčním Co sikativem (3,8 h), avšak celková doba zaschnutí byla vyšší než 48 hodin a film zůstával měkký dokonce i po 100 dnech zasychání (relativní tvrdost byla pouze 20,2 %). Sikativační aktivita **Mo-oktoatu** je ještě nižší, než v případě **Mo-1**. Sice bylo dosaženo vyšší tvrdosti filmu (27,8 %), ale doba zasychání byla velmi dlouhá (do prvního stupně 24,1 h a celková doba zasychání byla delší než 48 h). Další nevýhodou bylo intenzivní červeno-hnědé zbarvení **Mo-oktoatu**, které ovlivňovalo výsledné zbarvení alkydového filmu.

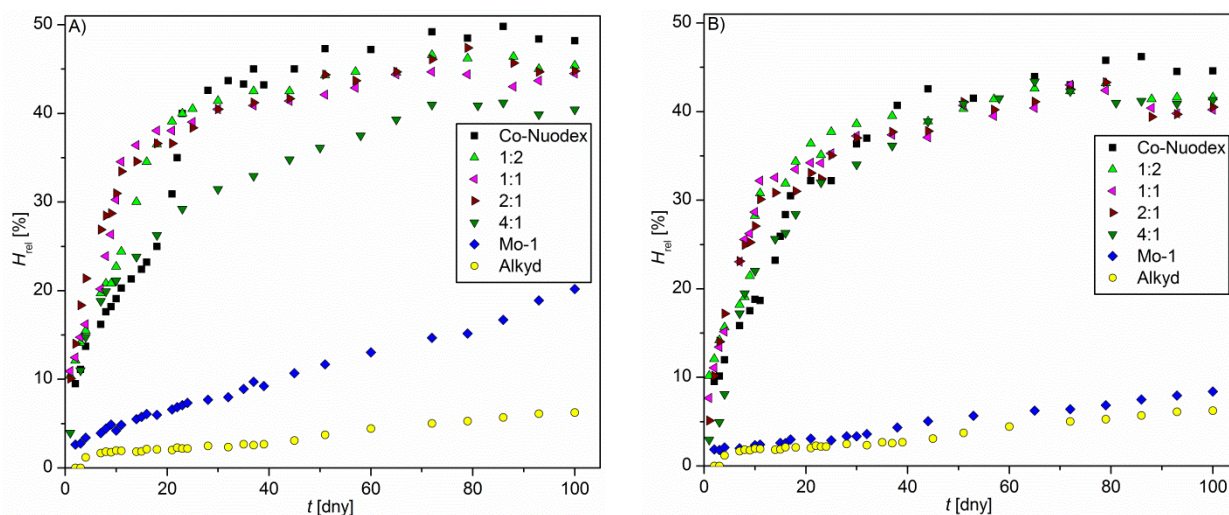
V další fázi jsem se zaměřil na studium směsných katalytických systémů **Mo-1** a **Co - Nuodex**, kdy **Mo-1** měl fungovat jako sekundární sikativ a zlepšovat tak sikativační aktivitu **Co - Nuodex**. Při celkové koncentraci kovů 0,1 hm. % dosahovaly směsné katalytické systémy v hmotnostních poměrech 2:1, 1:1 a 1:2 (Mo:Co) podstatně kratších časů zasychání ($\tau_1 = 1,5 - 2,5$ h; $\tau_2 = 3,2 - 5,4$ h) než jedno komponentový systém s kobaltem. Povrchová tvrdost filmů se směsnými katalytickými systémy byla srovnatelná s tvrdostí filmů, které obsahovaly samotný kobaltnatý sikativ. Nicméně filmy se směsnými sikativy mají daleko strmější nárůst tvrdosti, což znamená, že film dosáhne požadovaných vlastností za kratší časový úsek než film se samotným kobaltem. Nejrychlejší nárůst tvrdosti vykazovaly katalytické systémy s poměrem Mo:Co 2:1 a 1:1. Dále jsem se snažil snížit celkovou koncentraci kovů v alkydových nátěrových hmotách. Proto byly připraveny směsné systémy **Mo-1** a **Co - Nuodex**, kde celková koncentrace kovů byla 0,05 hm. %. Hmotnostní poměry jednotlivých komponent byly stejné jako u vyšší koncentrace (4:1; 2:1; 1:1 a 1:2). Ačkoliv samotný **Mo-1** byl pro koncentraci 0,05 hm. % prakticky neaktivní ($\tau_1 > 48$ h; $H_{rel,100d} = 8,4\%$), tak směsné systémy vykazovaly velice dobré výsledky.

Tabulka 6: Doby zasychání (τ) a relativní tvrdost (H_{rel}) alkydových filmů obsahující **Mo-1** a **Co - Nuodex**

Koncentrace kovu ^a		τ_1^b	τ_2^c	$H_{rel,10d}^d$	$H_{rel,100d}^e$
Mo	Co	[h]	[h]	[%]	[%]
–	–	>48	>48	2,0	6,2
0,050	–	>48	>48	2,4	8,4
0,100	–	4,0	>48	4,6	20,2
–	0,020	32,5	34,5	19,3	39,9
–	0,033	19,2	28,0	22,4	49,8
–	0,050	8,2	11,8	20,3	50,3
–	0,067	7,7	9,5	20,6	53,7
–	0,100	5,2	6,7	20,7	54,1
0,080	0,020	2,9	26,8	21,2	40,4
0,067	0,033	2,6	5,4	34,6	44,8
0,050	0,050	1,5	4,2	33,3	44,5
0,033	0,067	2,5	3,9	22,7	45,4
0,040	0,010	5,3	>48	22,0	41,3
0,033	0,017	9,2	14,5	27,1	40,5
0,025	0,025	5,8	10,8	28,6	40,2
0,017	0,033	7,0	10,3	28,3	44,6

^a Koncentrace je uvedena v hmotnostních procentech čistého kovu. ^b První stupeň zasychání. ^c Celková doba zasychání. ^d Relativní tvrdost po 10 dnech. ^e Konečná relativní tvrdost dosažená po 100 dnech.

Hmotnostní poměr 4:1 byl nejméně účinný. Ačkoliv doba zasychání do prvního stupně byla relativně krátká (5,3 h), tak celková doba zaschnutí byl delší než 48 hodin. Zbývající systémy již dosáhly velmi dobrých výsledků. Celková doba zasychání nepřekročila 14,5 h, což je velmi dobrý výsledek, vezmeme-li v úvahu, že celková doba zasychání pro samotný **Co - Nuodex** pro koncentrace, které byly použity ve směsných sikativech, byla delší než 24 hodin. Vývoj povrchové tvrdosti je podobný tomu, jež byl zaznamenán pro vyšší celkovou koncentraci kovu. I zde můžeme vidět poměrně velké rozdíly v tvrdosti dosažené po 10 dnech měření. Celková tvrdost byla sice nižší než pro systémy, které obsahovaly samotný kobaltnatý sikativ, ale i tak byla celková povrchová tvrdost poměrně vysoká (>40 %).



Graf 4: Vývoj relativní tvrdosti alkydových filmů s obsahem **Mo-1** a **Co - Nuodex**. (A) celková koncentrace kovu 0,1 hm. %. (B) celková koncentrace kovu 0,05 hm. %. Číselná legenda představuje hmotnostní poměry Mo:Co ve směsných sikačích systémech

Tabulka 7: Doby zasychání (τ) a relativní tvrdost (H_{rel}) alkydových filmů obsahující **Mo-oktoat** a **Co - Nuodex**

Koncentrace kovu ^a		τ_1 ^b	τ_2 ^c	$H_{rel,10d}$ ^d	$H_{rel,100d}$ ^e
Mo	Co	[h]	[h]	[%]	[%]
0,100	–	24,1	>48	18,1	27,8
0,067	0,033	6,9	9,4	16,0	39,6
0,050	0,050	3,5	5,0	16,8	40,0
0,033	0,067	2,7	4,2	14,8	35,8

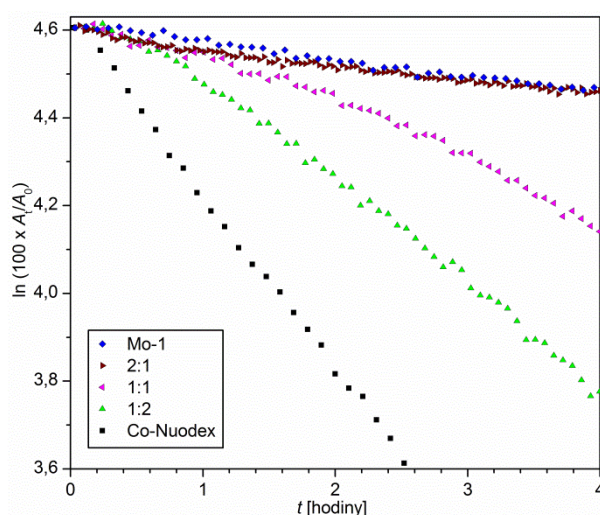
^a Koncentrace je uvedena v hmotnostních procentech čistého kovu. ^b První stupeň zasychání. ^c Celková doba zasychání. ^d Relativní tvrdost po 10 dnech. ^e Konečná relativní tvrdost dosažená po 100 dnech.

Ze získaných výsledků je patrné (tabulka 6), že ve směsných systémech je doba zasychání a vývoj relativní tvrdosti výrazně ovlivněn přidávkem **Mo-1**. Nicméně mechanismus je zřejmě odlišný od obecně známého pro kobaltnaté sikačy. Z měření samotného **Mo-1** v EL je dobře patrné, že po uplynutí indukční periody ($IT=24$ min) je závislost úbytku EL na čase téměř lineární, což naznačuje, že se jedná o reakci pseudo-prvního řádu s rychlostní konstantou $0,03 \text{ h}^{-1}$ (Graf 5). Při postupném nahrazování **Mo-1** kobaltnatým sikačem dochází ke snižování indukční periody a ke zvyšování rychlostní konstanty (viz. tabulka 8). Z těchto měření je patrné, že použitím **Mo-1** ve směsných sikačích dochází ke zkrácení indukční periody. Nicméně dochází také ke snížení rychlostní konstanty. V případě **Mo-oktoatu** bylo zjištěno, že úbytek EL je ještě pomalejší než v případě **Mo-1** ($-k_{CH} = 0,016 \text{ h}^{-1}$, $IT = 30$ min).

Tabulka 8: FTIR rychlostní konstanty a indukční periody pro autooxidaci EL katalyzovanou Mo-1 a Co - Nuodex

Koncentrace kovu ^a		$-k_{CH}$ [h ⁻¹]	IT [h]
Mo	Co		
0,100		0,030	0,4
		0,033	0,3
		0,050	0,334
		0,067	0,387
		0,100	0,410
0,067	0,033	0,037	- ^b
0,050	0,050	0,207	- ^b
0,033	0,067	0,267	- ^b

^a Koncentrace je uvedena v hm. %; ^b nebyla pozorována.



Graf 5: Snižování koncentrace EL použitím studovaných katalytických systémů, při celkové koncentraci kovu 0,1 hm. %. Číselná legenda představuje hmotnostní poměry Mo:Co ve směsných sikačivacích systémech

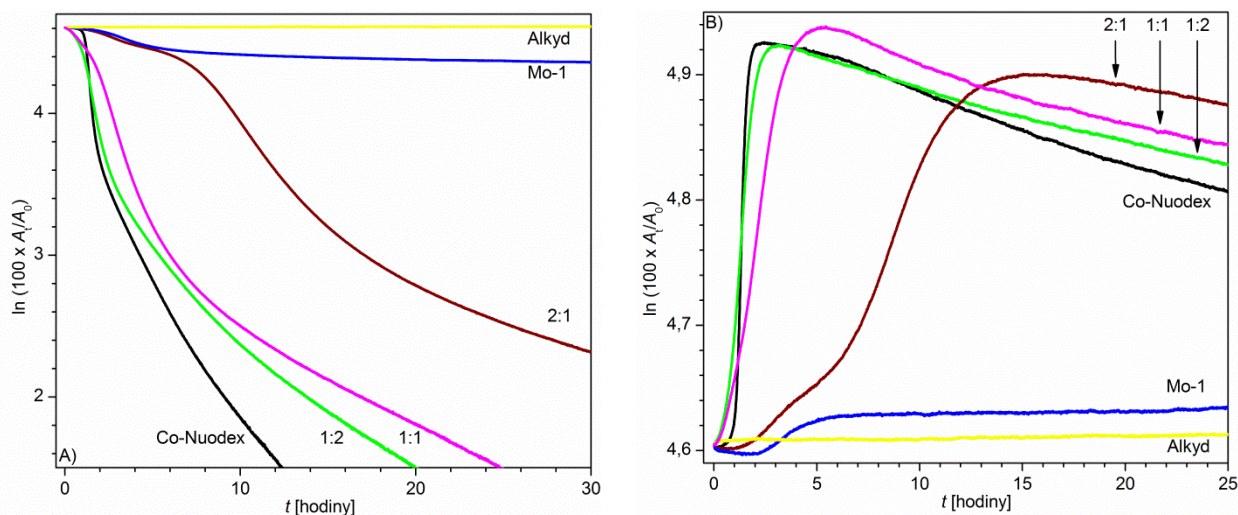
Již v dřívějších studiích bylo prokázáno, že některé organokovové sikačivy jako například deriváty ferrocenu vykazují jen velmi malou katalytickou aktivitu na autooxidaci EL navzdory faktu, že jsou velmi účinnými sikačivy. Z toho důvodu jsem studoval mechanismus zasychání alkydové pryskyřice přímým měřením alkydového filmu pomocí FTIR spektrometru. Naměřená data jsou uvedena v tabulce 9 a v grafu 6 je uvedena změna IR spektra alkydové pryskyřice v závislosti na čase pro oblasti 3008, 980 a 3390 cm⁻¹.

Nejdůležitější pro studium autooxidace je oblast 3008 cm^{-1} . Analýzou této oblasti, získáme užitečné informace o průběhu autooxidace a průběh získané křivky je úzce spjat se sikativační aktivitou studovaných sikativů. Nejdůležitějším parametrem je rychlostní konstanta $k_{\text{CH,max}}$ naměřená v čase t_{max} . Dalším důležitým parametrem je délka indukční periody, což je doba, po kterou autooxidace neprobíhá a koncentrace substrátu je prakticky neměnná. Hodnoty $t_{5\%}$ a $t_{95\%}$ představují čas, kdy je substrát spotřebován z 5 respektive 95 %. Tyto parametry jsou vhodnější pro charakterizaci reakcí vyššího řádu než jednoduchá indukční perioda jako v případě EL. Z výsledků je zřejmé, že nejvyšší hodnota $k_{\text{CH,max}}$ $1,39\text{ h}^{-1}$ po 84 min. zasychání byla naměřena pro **Co - Nuodex** (0,1 hm %). Nicméně nejnižší hodnoty $t_{5\%}$ dosáhl systém s obsahem 0,06 hm. % Co ($t_{5\%} = 0,3\text{ h}$). To naznačuje, že film s nejvyšším obsahem kobaltu byl lehce přesikativovaný, což znamená, že na začátku autooxidace se na povrchu vytvořil pevný tenký film, který znesnadňoval difúzi kyslíku do celého objemu filmu. Nicméně čas $t_{95\%}$ byl nejkratší pro nejvyšší koncentraci kobaltu. Samotný **Mo-1** katalyzuje zasychání alkydové pryskyřice pouze prvních pět hodin po nanesení substrátu na podložku. Po uplynutí této doby dochází k výraznému snížení rychlosti autooxidace. V případě směsných katalytických systémů dochází ke zrychlení prosychání alkydového filmu (snižují se hodnoty $t_{5\%}$ a $t_{95\%}$ v porovnání se samotným kobaltnatým sikativem). Pro směsný katalytický systém 2:1 (Mo:Co) byla zaznamenána anomální křivka se dvěma inflexními body, což naznačuje, že v průběhu autooxidace katalyzované směsnými systémy probíhají dva na sobě nezávislé procesy.

Tabulka 9: Sikativační aktivita **Mo-1** a **Co - Nuodex** v tenké alkydové vrstvě měřená pomocí FTIR spektroskopie

Koncentrace kovu ^a		$-k_{\text{CH,max}}^b$	t_{max}^b	$t_{5\%}^c$	$t_{95\%}^c$	t_{conj}^d
Mo	Co	[h ⁻¹]	[h]	[h]	[h]	[h]
0,100	–	0,07	3,2	2,8	– ^e	– ^e
–	0,033	0,43	13,3	11,0	36,9	15,8
–	0,050	0,72	1,5	0,7	31,3	2,3
–	0,067	0,89	0,8	0,3	21,3	1,3
–	0,100	1,39	1,4	1,1	11,6	2,4
0,067	0,033	0,08 / 0,23 ^f	2,7 / 10,2 ^f	2,3	54,6	3,2
0,050	0,050	0,46	2,6	0,6	23,0	4,7
0,033	0,067	0,49	4,1	0,5	18,7	6,3

^a Koncentrace je uvedena v hm. %. ^b Maximální rychlostní konstanta ($k_{\text{CH,max}}$) pozorována v čase t_{max} . ^c Časy $t_{5\%}$ a $t_{95\%}$ jsou určeny jako bod kdy 5% a 95% aktivních CH vazeb je spotřebováno. ^d Čas kdy, je dosaženo maximální koncentrace dvojných konjugovaných vazeb. ^e Nebylo možné odečíst ^f Pozorovány dva inflexní body.

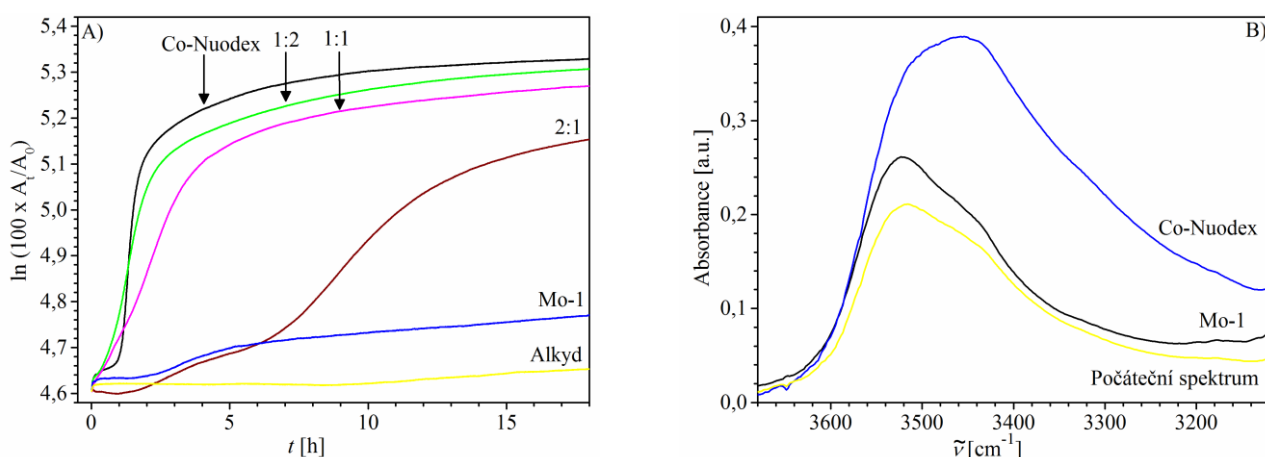


Graf 6: Časová závislost změny v IR spektru alkydové pryskyřice. A) oblast 3008 cm^{-1} antisymetrické vibrace C-H B) oblast $1011 - 947 \text{ cm}^{-1}$ odpovídající vibracím dvojných konjugovaných vazeb. Celková koncentrace kovu $0,1 \text{ hm. \%}$. Číselná legenda představuje hmotnostní poměry Mo:Co ve směsných sikativačních systémech

V průběhu autooxidace dochází k přesmyku původně izolovaných dvojných vazeb na konjugované dvojně vazby. To se projeví na IR spektru alkydové pryskyřice, kdy dochází ke zvyšování intenzity IR spektra v oblasti $1011 - 947 \text{ cm}^{-1}$. Tato oblast je spojována právě s vibracemi *cis-trans* a *trans-trans* konjugovaných dvojných vazeb. Nicméně dvojně vazby jsou v průběhu autooxidace spotřebovávány v důsledku terminačních reakcí, kdy se na ně adují přítomné radikály. V momentě kdy rychlost terminačních reakcí je vyšší než rychlost reakcí iniciačních (tvorba radikálů) snižuje se intenzita IR spektra v této oblasti. Analýzou této křivky můžeme odečíst t_{konj} . To je čas, kdy je dosažena nejvyšší koncentrace konjugovaných dvojných vazeb. Nejkratší t_{konj} byl naměřen pro systém s $0,067 \text{ hm. \% Co - Nuodex}$. Porovnáním křivek čistého alkydu a alkydu, který obsahoval **Mo-1** je dobře patrné, že **Mo-1** na začátku autooxidace snižuje koncentraci konjugovaných dvojných vazeb v substrátu. To může být způsobeno koordinací molybdenu na systém konjugovaných dvojných vazeb nebo jejich epoxidací zapříčiněné **Mo-1** v přítomnosti hydroperoxidů. [43]. Asi po 5 hodinách jsou aktivní formy molybdenu spotřebovány a systém se dále chová jako čistá alkydová pryskyřice. V případě směsného systému v poměru 2:1 (Mo:Co) jde proti sobě působení **Mo-1** a **Co - Nuodex**, což vyústilo v křivku se dvěma inflexními body.

Poslední významnou oblastí v IR spektru alkydové pryskyřice je široký pás s maximem v 3500 cm^{-1} . Tato oblast odpovídá vibracím OH skupin. V průběhu autooxidace dochází ke zvyšování intenzity tohoto pásu v důsledku tvorby hydroperoxidů a produktům jejich rozkladu (např. alkoholy, karboxylové kyseliny a voda). Nejúčinnější kobaltnatý sikativ generuje velké množství hydroperoxidů, jak je možné vidět z nejstrmějšího nárůstu křivky.

Nicméně je zde zřejmá indukční perioda. Použitím smíšeného systému **Mo-1** a **Co - Nuodex** dochází k výrazné redukci indukční periody v procesu tvorby hydroperoxidů. Z grafu 7 je taky velmi dobře patrné, že samotný **Mo-1** produkuje jen velmi malou koncentraci látek obsahující OH skupinu a to po poměrně dlouhé indukční periodě (cca. 150 min.). Pro objasnění účinku **Mo-1** na tvorbu sloučenin s OH skupinou byla porovnána spektra alkydového filmů sikativovaných **Co - Nuodexem** a **Mo-1** (Graf 7B). Každá alkydová pryskyřice obsahuje určité množství látek s OH skupinou (např. zbytky nezreagovaných karboxylových kyselin nebo OH skupin alkoholu), což dává široký pás s maximem v 3525 cm^{-1} . Jestliže je alkydová pryskyřice sikativována kobaltnatým sikativem, dochází ke vzrůstu intenzity tohoto pásu a objevuje se nové maximum v 3455 cm^{-1} charakteristické pro přítomnost hydroperoxidů. Naproti tomu použitím **Mo-1** dochází k mírnému zvýšení intenzity tohoto pásu, ale maximum zůstává na hodnotě 3525 cm^{-1} , a tudíž nedochází k tvorbě hydroperoxidů v průběhu autooxidace.



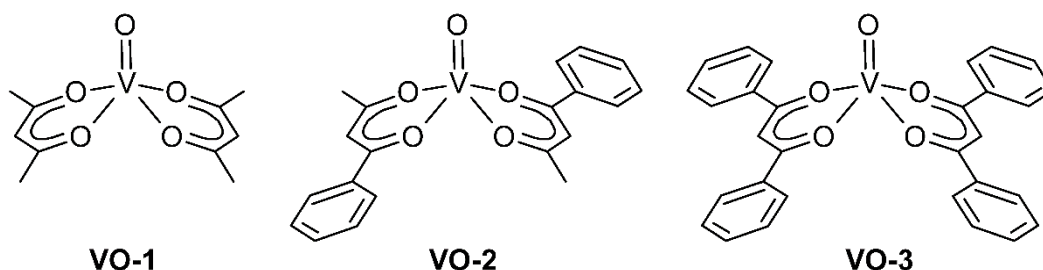
Graf 7: A) Časově závislá změna IR spektra v oblasti vibrací OH skupin. B) Rozdílné působení **Mo-1** a **Co - Nuodex** na tvorbu hydroperoxidů

Pro porovnání byla provedena měření i s **Mo-Oktoatem**. Bylo zjištěno, že zasychání systému alkyd/**Mo-Oktoat** je velmi pomalé ($k_{\text{CH}_2, \text{max}} = 0,035\text{ h}^{-1}$; $t_{\text{max}} = 16\text{ h}$; $t_{\text{konj}} = 5,2\text{ h}$). Tato měření jsou plně v souladu s daty uvedenými v tabulce 9.

3.3 Vanadyl acetylacetonát a jeho deriváty (VO-1, VO-2, VO-3)

V této části dizertace jsem se již zaměřil na kompletní nahrazení kobaltnatého sikativu. Oxovanadičité sloučeniny se zdají být pro tento účel vhodnými kandidáty, neboť jsou známé jako přenašeče kyslíku v celé řadě organických syntéz [46 - 48]. Další jejich výhodou je to, že anorganické sloučeniny vanadu, včetně diketonátů, vykazují jen velmi nízkou toxicitu [49]. Je zde nutné podotknout, že sikativační aktivita je známá již poměrně dlouhou dobu. Nicméně dosud se nikdo nezabýval podrobnou studií sikativační aktivity sloučenin vanadu a také nebyl publikován žádný originální výzkum na toto téma. K nalezení je pouze patentová literatura, která se však tímto problémem zabývá pouze povrchně [28 - 30]. Dále jsou komerčně dostupné dva zkušební sikativy. Jejich složení je ale předmětem obchodního tajemství (OMG Borchers GmbH).

Svou práci jsem se rozhodl začít se známými a definovanými sloučeninami obecného vzorce $[VO(O,O-R^1COCHCOR^2)_2]$ (**VO-1**: $R^1 = R^2 = Me$; **VO-2**: $R^1 = Me, R^2 = Ph$, **VO-3**: $R^1 = R^2 = Ph$), viz obrázek 14.



Obrázek 14: Struktura testovaných sloučenin

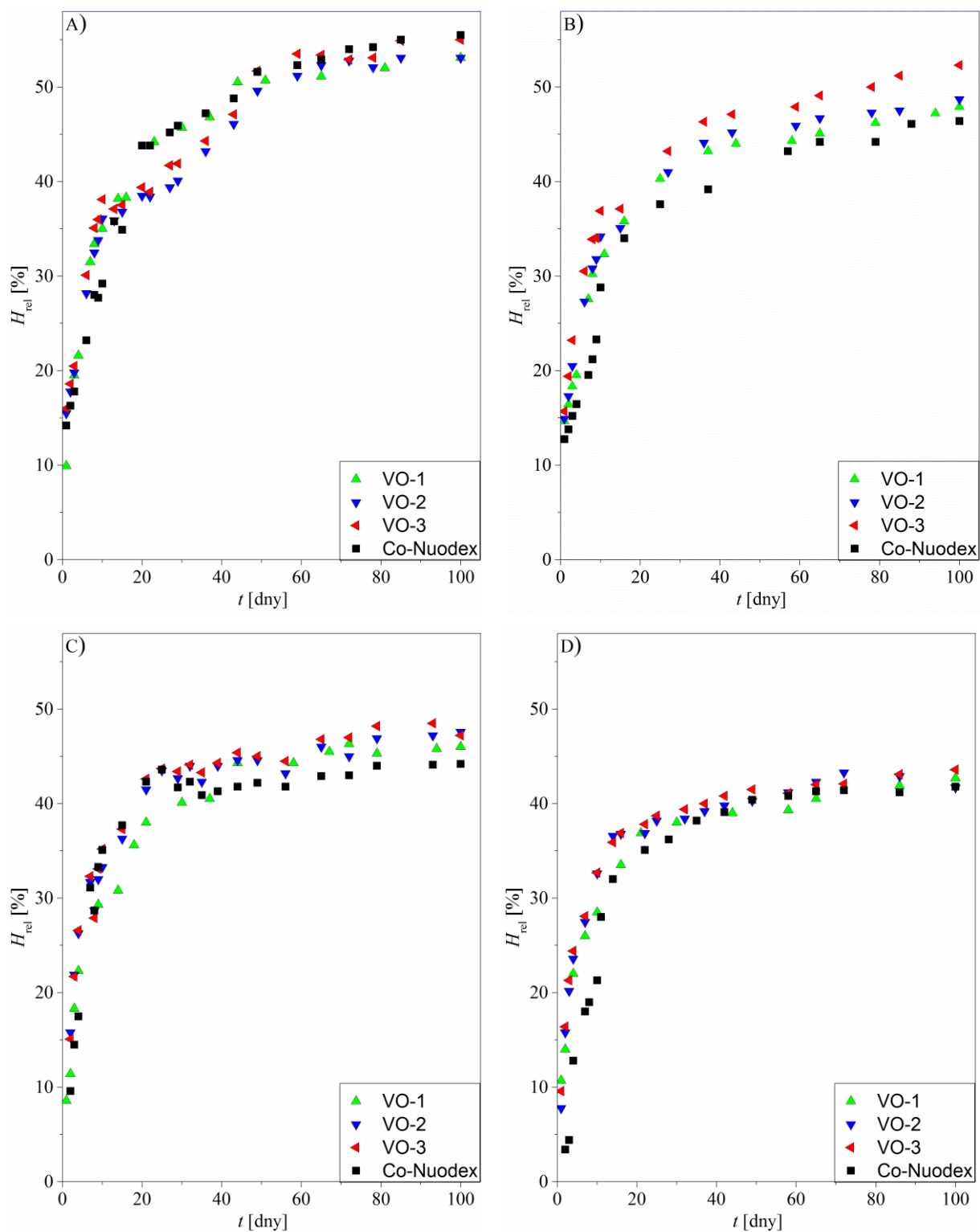
Sikativační aktivita **VO-1**, **VO-2** a **VO-3** byla testována na alkydové pryskyřici **S50**. Pro experimenty byla zvolena následující koncentrační řada: 0,100; 0,030; 0,010 a 0,005 hm. % na sušinu alkydové pryskyřice. Nejvyšší koncentrace odpovídá doporučené koncentraci pro komerční kobaltnatý sikativ. Použitím nižších koncentrací jsem se snažil zjistit, zda je možné použitím vanadylových sloučenin snížit koncentraci sikativů používaných v alkydových pryskyřicích. V tabulce 10 jsou shrnuty všechny získané výsledky z měření doby zasychání a relativní tvrdosti pro všechny studované systémy. Sikativační aktivita testovaných sloučenin pak byla porovnána s komerčním kobaltnatým sikativem **Co - Nuodex**. Ze získaných dat je zřejmé, že **VO-1** vykazuje velmi dobrou sikativační aktivitu. V porovnání s komerčním kobaltnatým sikativem je jeho aktivita daleko vyšší v celém koncentračním rozmezí. Porovnáme-li nejvyšší koncentrace jak pro **VO-1**, tak pro **Co -**

Nuodex zjistíme, že celkové doby zasychání jsou prakticky stejné (6,2 h pro **VO-1** a 6,7 h pro **Co - Nuodex**). Nicméně velké rozdíly byly zaznamenány pro nižší koncentrace, kdy v koncentračním rozmezí 0,03 - 0,005 hm. % byl komerční sikativ jen velmi málo účinný ($\tau_2 = 28 - 48$ h). Naproti tomu celková doba zasychání modelových filmů, které obsahovaly **VO-1**, byly velice krátké, a to dokonce i při koncentracích 0,03 a 0,01 hm. % ($\tau_2 = 6,5 - 11,5$ h). Pouze film, který obsahoval nejnižší koncentraci **VO-1** zaschl za poměrně dlouhou dobu ($\tau_2 = 25,8$ h). Také z vývoje relativní tvrdosti (Graf 8) je dobře patrné, že **VO-1** má na počátku autooxidace daleko vyšší sikativační aktivitu než komerční **Co - Nuodex**. To je patrné po 10 dnech zasychání, kdy tvrdost filmů, které obsahovaly **VO-1**, byla okolo 30 % (35,1 - 28,5 %). Naproti tomu tvrdost filmů s kobaltnatým sikativem po 10 dnech zasychání byla jen okolo 20 % (23,3 - 20,7 %). Finální tvrdost pak byla prakticky stejná, nebo jen o něco málo nižší než pro komerční kobaltnatý sikativ. Tyto výsledky jsou velmi dobré, neboť použitím **VO-1** jako sikativu, dochází k výraznému snížení doby zasychání alkydových nátěrových hmot.

Tabulka 10: Doba zasychání (τ) a relativní tvrdost (H_{rel}) alkydových filmů sikativovaných testovanými sloučeninami při různých koncentracích.

Koncentrace kovu [hm. %]	Sikativ	τ_1^a [h]	τ_2^b [h]	$H_{rel;10d}^c$ [%]	$H_{rel;100d}^d$ [%]
0,100	VO-1	0,4	6,2	35,1	53,1
0,030		1,1	6,5	32,3	47,9
0,010		2,2	11,5	29,3	46,0
0,005		2,7	25,8	28,5	42,7
0,100	VO-2	0,6	1,5	36,1	53,6
0,030		0,5	4,3	34,2	48,7
0,010		1,4	9,2	33,3	47,6
0,005		1,2	15,6	32,6	41,7
0,100	VO-3	0,5	2,2	38,1	55,0
0,030		0,8	2,6	36,9	52,3
0,010		0,9	6,5	35,2	47,2
0,005		1,1	11,2	32,7	43,6

^a Doba zasychání do I stupně, ^b celková doba zasychání, ^c relativní tvrdost po 10 dnech, ^d relativní tvrdost po 100 dnech.



Graf 8: Relativní tvrdost modelových filmů s obsahem testovaných sloučenin o různých koncentracích. A) 0,1 hm. %; B) 0,03 hm. %; C) 0,01 hm. %; D) 0,005 hm. %

Sikativační aktivita **VO-2** a **VO-3** je ještě vyšší než v případě **VO-1**. Pro tyto sloučeniny byly zaznamenány velké rozdíly v době zasychání i pro nejvyšší koncentraci, kdy celkové doby zasychání pro filmy s obsahem **VO-2** a **VO-3** byly podstatně kratší (1,5

respektive 2,2 h) než pro komerční sikativ (Tabulka 3). Ještě daleko větší rozdíly byly zaznamenány pro nižší koncentrace, kdy celkové doby zasychání byly srovnatelné, nebo dokonce kratší, než byla doba zasychání v případě komerčního kobaltnatého sikativu o koncentraci 0,1 hm. %. Celkové doby zasychání se pohybovaly v rozmezí 2,6 - 9,2 h (Tabulka 10). Zajímavé jsou však i výsledky pro nejnižší koncentraci, kdy na rozdíl od VO-1, kde celková doba zasychání byla delší než 24 hodin, sloučeniny VO-2 a VO-3 dosahovaly poměrně krátkých časů zasychání (15,6 respektive 11,2 h). Tyto hodnoty jsou srovnatelné s komerčním kobaltnatým sikativem v dvacetinásobné koncentraci. Stejně jako v případě VO-1 i pro tyto sloučeniny je dobře patrný strmější nárůst povrchové tvrdosti. Největší rozdíly byly opět zaznamenány po 10 dnech měření, kdy tyto rozdíly byly daleko patrnější, než tomu bylo v předchozím případě. Povrchová tvrdost modelových filmů s obsahem vanadylových sloučenin byla po 10 dnech vyšší než 32 %, a to pro všechny testované koncentrace, zatímco nejvyšší tvrdost modelového filmu s obsahem kobaltnatého sikativu byla pouze 23,8 %. Celkové tvrdosti modelových filmů s obsahem vanadylových sloučenin pak byly srovnatelné, nebo jen o něco málo nižší, než tomu bylo v případě modelových filmů s obsahem komerčního kobaltnatého sikativu (Tabulka 3).

I v případě vanadylových sloučenin byla použita FTIR spektroskopie pro studium mechanismu účinku sloučenin VO-1, VO-2 a VO-3 na autooxidační zasychání. Byly použity obě metody, jak s modelovou sloučeninou etyl linoleátem, tak i na tenké vrstvě alkydové pryskyřice.

Při měření na modelové sloučenině byla zjištěna jen velmi nízká katalytická aktivita. Rychlostní konstanta byla nižší než $2 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, a to i při nejvyšší koncentraci vanadylových sloučenin 0,1 hm. % V na sušinu pojiva. Tento případ, kdy sikativ je vysoce aktivní pro alkydové pryskyřice, ale vykazuje jen nízkou aktivitu při autooxidaci, není nikterak neobvyklý. Je známa celá řada aktivních sikativů, které neurychlují oxidaci EL. Důvod proč tomu tak je, je stále nejasný [50]. Proto byly provedeny další experimenty. Přidání organických kyselin, odstranění či přidání hydroperoxidů (ve formě *t*-BuOOH) nebo použití čistého (>99%) EL nepřineslo žádnou změnu v rychlostní konstantě autooxidace katalyzované testovanými sloučeninami. Pouze použitím mnohem reaktivnějšího metyl linolenátu namísto EL došlo k dvojnásobnému zvýšení rychlostní konstanty autooxidace. Toto zjištění naznačuje že vanadylové sloučeniny mohou efektivně katalyzovat pouze vysoce reaktivní polynenasycené řetězce, které jsou přítomné v alkydové pryskyřici.

Další měření byla prováděna na tenké vrstvě alkydové pryskyřice. Naměřená data jsou přehledně uvedena v tabulce 11. Graf 9 zobrazuje změnu koncentrace aktivních C–H vazeb

(oblast 3006 cm^{-1}) v substrátu v závislosti na čase. Komerční kobaltnatý sikativ **Co - Nuodex** dosahoval nejvyšší rychlostní konstanty pro koncentraci 0,1 hm. % ($k_{\text{CH,max}} = 1,39\text{ h}^{-1}$). Je zde ale patrná indukční perioda o délce 30 minut. Se snižující se koncentrací kobaltnatého sikativu dochází ke snižování rychlostní konstanty a zároveň dochází k prodlužování indukční periody. Sloučeniny **VO-1** a **VO-3** dosahovaly sice o něco málo nižších rychlostních konstant ($1,00$ a $1,10\text{ h}^{-1}$) nicméně nebyla v jejich případě pozorována žádná indukční perioda. V případě **VO-2** byla rychlostní konstanta také nižší než v případě komerčního sikativu ($0,92\text{ h}^{-1}$), ale na rozdíl od předchozích sloučenin vanadu byla pozorována krátká 30minutová indukční perioda, což by mohlo poukazovat na nižší sikativační aktivitu **VO-2**, ale pro nižší koncentrace však nebyla pozorována žádná indukční perioda. Krátká indukční perioda je tak patrně způsobena přesikativováním systému. To je také patrné z doby zasychání, kdy systém s **VO-2** o koncentraci 0,1 hm. % měl o něco málo delší dobu zasychání do prvního stupně (Tabulka 10).

Tabulka 11: Sikativační aktivita **VO-1**, **VO-2** a **VO-3** v tenké alkydové vrstvě měřená pomocí FTIR spektroskopie.

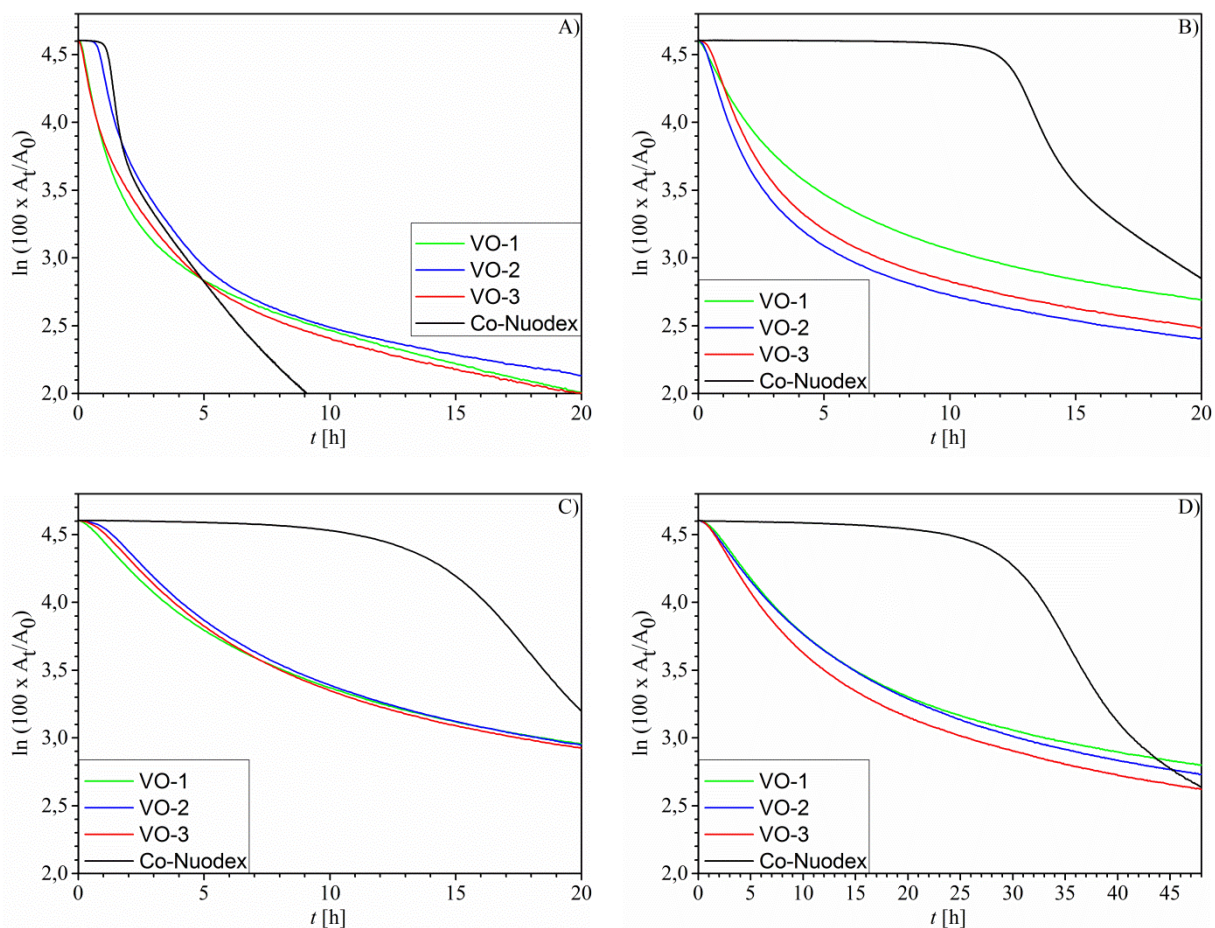
Koncentrace kovu [hm. %]	Sikativ	$-k_{\text{CH,max}}^a$ [h ⁻¹]	t_{max}^a [h]	t_{conj}^b [h]	IT^c [h]
0,100	VO-1	1,00	0,3	1,7	– ^d
0,03		0,38	0,6	5,3	– ^d
0,01		0,1	4,1	20,6	– ^d
0,005		0,11	3,3	15,1	– ^d
0,100	VO-2	0,92	1,1	2,5	0,5
0,03		0,64	0,7	2,9	– ^d
0,01		0,20	2,1	4,8	– ^d
0,005		0,11	2,4	18,7	– ^d
0,100	VO-3	1,10	0,4	2,1	– ^d
0,03		0,53	0,9	4,0	– ^d
0,01		0,20	1,8	10,8	– ^d
0,005		0,13	2,5	12,5	– ^d

^a Maximální rychlostní konstanta ($k_{\text{CH,max}}$) pozorována v čase t_{max} . ^b Čas, kdy je dosaženo maximální koncentrace dvojných konjugovaných vazeb. ^c Indukční perioda. ^d Nebyla pozorována.

Nejvyšší rozdíl v sikativační aktivitě testovaných sloučenin a komerčního kobaltnatého sikativu je v nižších koncentracích, kde rychlostní konstanty jsou pro všechny systémy přibližně stejné (vztažené na koncentraci kovu), ale velké rozdíly jsou v délce indukční periody. Zatímco pro komerční sikativ při nízkých koncentracích byly naměřené velmi dlouhé

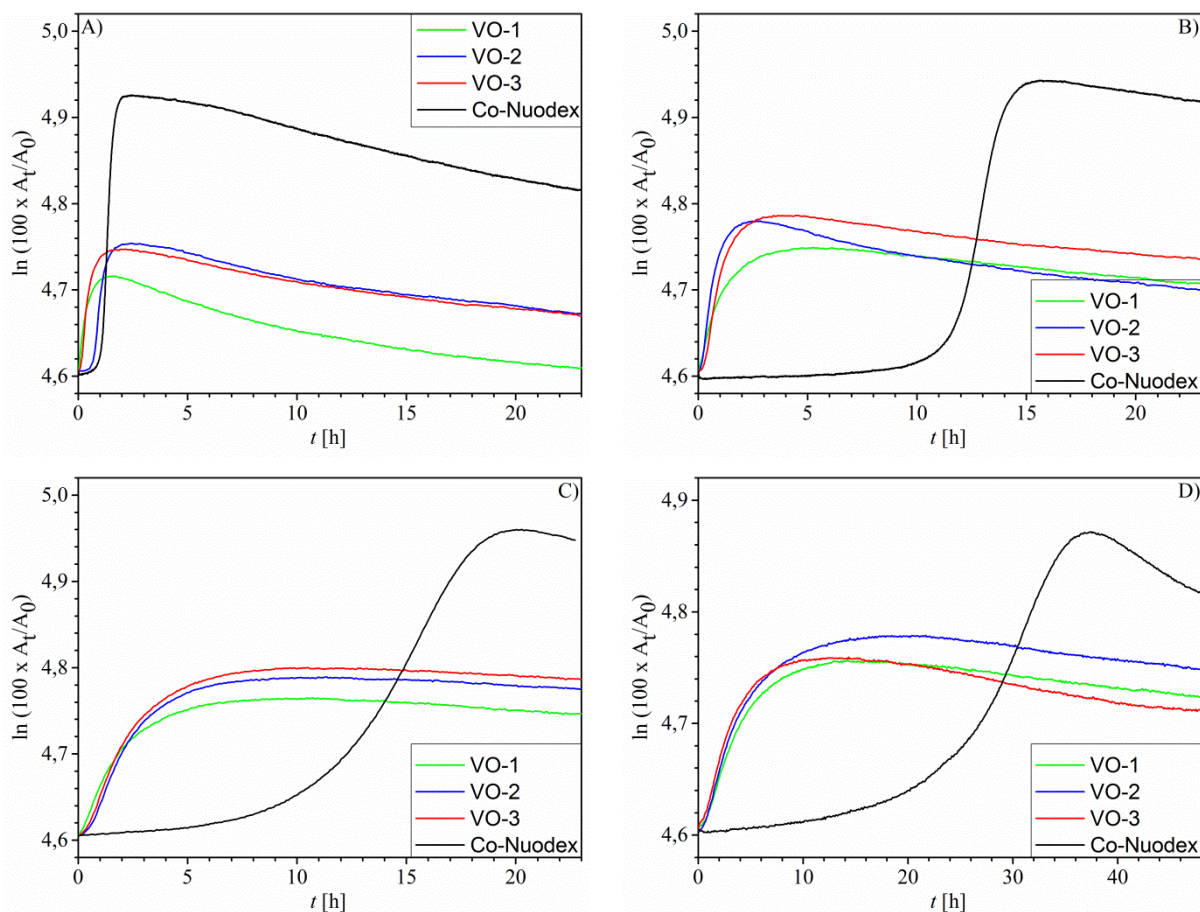
indukční periody 10-28,9 h (Tabulka 5), tak systémy s vanadylovými sikaťivami nevykazovaly žádnou inhibiční periodu, a to dokonce ani při nejnižší koncentraci 0,005 hm. %, což poukazuje na vysokou sikaťivační aktivitu při koncentracích, kdy komerční sikaťiv je již jen velmi málo účinný.

Graf 10 znázorňuje změnu koncentrace konjugovaných dvojných vazeb v substrátu v závislosti na čase. Jak bylo zmíněno výše, v průběhu autooxidace dochází k přesmyku původně izolovaných dvojných vazeb na vazby konjugované. V důsledku toho se zvětšuje intenzita IR signálu v oblasti 1011 - 947 cm^{-1} . V pozdější fázi autooxidace jsou však dvojně vazby spotřebovávány v důsledku terminačních reakcí. To se projeví poklesem intenzity IR signálu. V tomto bodě můžeme odečíst $t_{\text{conj.}}$, kdy koncentrace konjugovaných dvojných vazeb dosáhne svého maxima. Tento čas můžeme považovat za jakýsi bod zlomu, kdy rychlost terminačních reakcí je větší než rychlost reakcí propagačních. Pro všechny studované systémy je $t_{\text{conj.}}$ kratší než je tomu u odpovídajícího systému komerčního sikaťivu, což jen dokazuje vysokou sikaťivační aktivitu testovaných sloučenin. Jedinou výjimku je **VO-2** při nejvyšší koncentraci, kdy $t_{\text{conj.}}$ byl jen o něco málo vyšší než v případě **Co - Nuodex**. To je ale způsobeno přesikaťivováním systému, jak již bylo vysvětleno výše. Je zajímavé, že celková koncentrace konjugovaných dvojných vazeb je podstatně vyšší pro systémy sikaťivované kobaltnatým sikaťivem, ačkoliv spotřeba aktivních vazeb C-H je prakticky stejná pro všechny systémy (viz hodnoty $k_{\text{CH,max}}$ v tabulce 11).



Graf 9: Změna IR spektra alkydové pryskyřice v oblasti 3008 cm^{-1} . A) 0,1 hm. %; B) 0,03 hm. %; C) 0,01 hm. %; D) 0,005 hm. %

Tyto výsledky naznačují, že v přítomnosti vanadylových sloučenin probíhají rychleji ty terminační reakce, kdy dochází k adici radikálu na konjugované dvojně vazby. V literatuře je popsáno několik případů, kdy oxovanadičné sloučeniny podporují celou řadu reakcí, kdy dochází k transformaci nenasycených vazeb. Například oxidace, epoxidace, štěpení dvojných vazeb, halogenizace, oligomerizace a polymerace olefinů [51, 52]. Byly také zaznamenány případy, kdy docházelo k přímé vazbě organokovových sloučenin vanadu přímo na konjugovaný systém dvojných vazeb [53]. Proto předpokládám, že interakcí vanadylového sikativu s pojivem dochází ke zvýšení reaktivity dvojných vazeb, které se účastní autooxidačního procesu. Díky tomu je film lépe zesíťovaný, což se odráží ve vyšší relativní tvrdosti v počátečních fázích zasychání alkydové pryskyřice.



Graf 10: Změna IR spektra alkydové pryskyřice v oblasti 1011-947 cm^{-1} . A) 0,1 hm. %; B) 0,03 hm. %; C) 0,01 hm. %; D) 0,005 hm. %

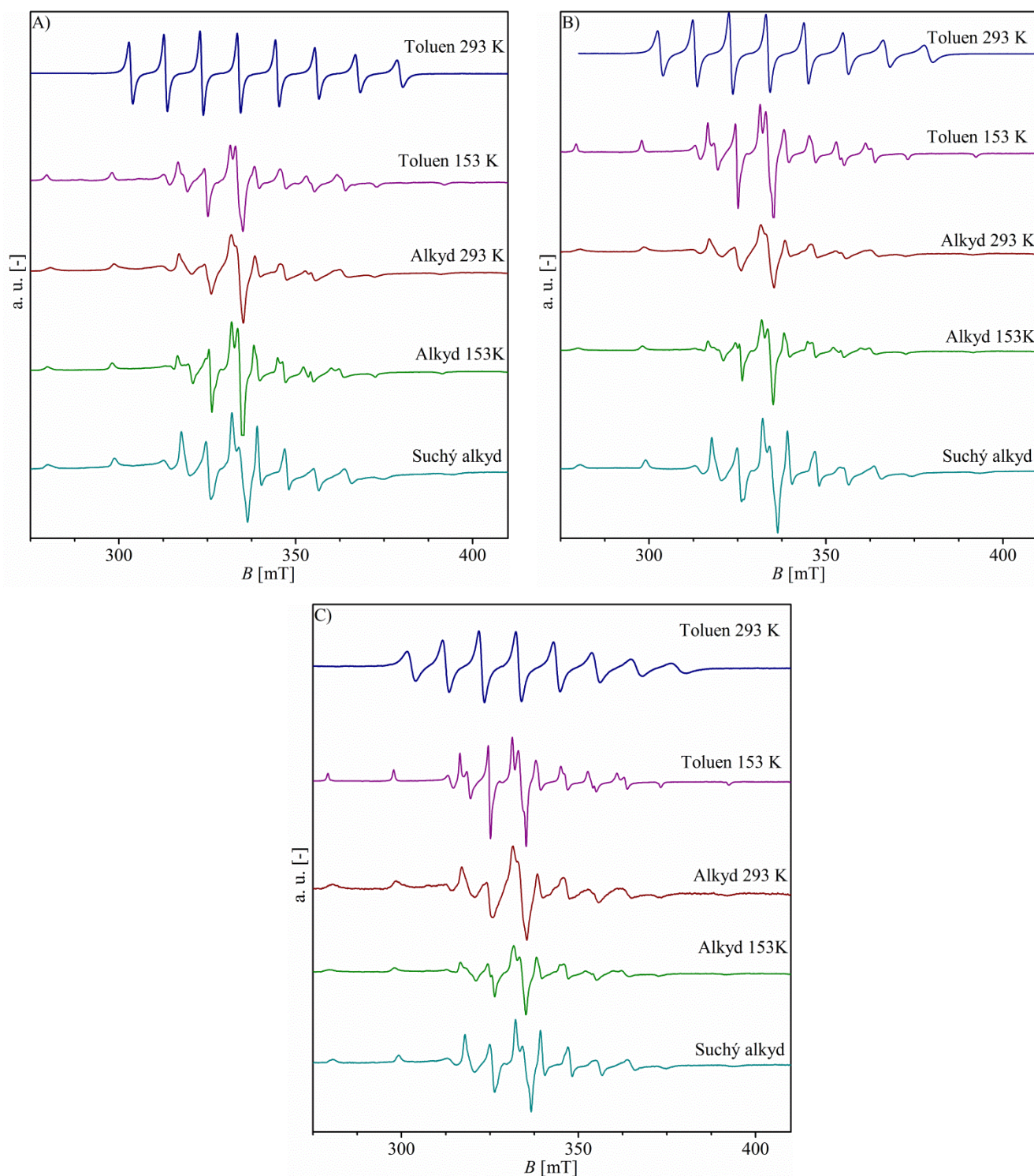
Ve vanadylových sloučeninách se vanad nachází v oxidačním stavu IV+. Jedná se tedy o d^1 systém, a tudíž je vanad paramagnetický. Z tohoto důvodu bylo možné studovat chování použitých vanadylových komplexů pomocí EPR spektroskopie. Sloučeniny **VO-1**, **VO-2** a **VO-3** rozpuštěné v nekoordinálním rozpouštědle (toluen) při pokojové teplotě, poskytly jednoduchá osmiliniová spektra (jaderný spin vanadu je 7/2) s velmi podobnými magnetickými parametry ($A_{\text{iso}}=108 \cdot 10^{-4}$ T, $g_{\text{iso}}=1,954$), což odpovídá shodnému koordináčnímu okolí centrálního atomu vanadu. Podobně blízké byly i parametry anizotropních spekter měřených v toluenovém roztoku při nízkých teplotách (153 K). Velice blízké hodnoty magnetických tenzorů v osách x a y (téměř rombická symetrie) odpovídá očekávané a RTG analýzou potvrzené struktuře tetragonální pyramidy (C_{2v}) [54, 55]. Dále byly měřeny sloučeniny **VO-1**, **VO-2** a **VO-3** rozpuštěné v alkydové pryskyřici při pokojové teplotě. I v tomto případě byla získána anizotropní spektra s poměrně dobře rozlišenou hyperjemnou strukturou. Anizotropní charakter spekter je patrně způsoben vysokou viskozitou alkydové pryskyřice, kdy dochází k brzdění rotace izolovaných paramagnetických molekul, tak jako tomu je u zamrzlých roztoků [56, 57]. Tvar naměřených spekter vylučuje

částečné rozpuštění nebo vznik koloidní suspenze. Tyto jevy se totiž vždy projeví zmizením hyperjemné struktury. Snížením teploty na 153 K dojde k lepšímu prokreslení spektra, ale magnetické parametry i celkový tvar spektra zůstává stejný jako při pokojové teplotě (Graf 11). Z A-tenzoru a g-tenzoru je dobře patrné, že rozpuštěním vanadylových sloučenin v alkydové pryskyřici nedochází k výrazné změně ve struktuře, jelikož hodnoty těchto tenzorů jsou velmi podobné těm, které byly naměřeny pro zamrzlé toluenové roztoky testovaných sloučenin. Pouze malé snížení hodnoty parametru A_z naznačuje, že dochází k malým změnám v druhé koordinační sféře. Intenzita EPR signálu zůstává neměnná po celou dobu zasychání. To naznačuje, že oxovanadičité sikativy nejsou v průběhu zasychání spotřebovávány a skutečně se chovají jako pravé katalyzátory. Dále byla měřena vrstva již zaschlého alkydového filmu. I v tomto případě bylo získáno anizotropní spektrum s magnetickými parametry blízcími se zamrzlému toluenovému roztoku odpovídajícího VO-sikativu. Nižší pološířka signálu byla zřejmě způsobena lepší separací paramagnetických center v zaschlé alkydové matici.

Tabulka 12: A-tenzor (v 10^{-4} T) a g-faktor pro testované V(IV) sloučeniny^a

	$ A_z $	$ A_x $	$ A_y $	g_z	g_x	g_y	$ A_{iso} $	g_{iso}
							108,7	1,952
VO-1	Toluen 153 K	187,6	71,2	68,1	1,942	1,973	109,0 ^b	1,964 ^b
	Alkyd 293 K	184,9	70,5	70,4	1,942	1,972	108,6 ^b	1,964 ^b
	Alkyd 153 K	184,8	71,0	69,5	1,940	1,973	108,4 ^b	1,964 ^b
	Suchý alkyd 293 K	191,2	72,2	71,6	1,938	1,974	111,7 ^b	1,962 ^b
							108,3	1,954
VO-2	Toluen 153 K	188,8	72,3	67,5	1,941	1,975	109,5 ^b	1,964 ^b
	Alkyd 293 K	186,0	71,8	67,2	1,940	1,974	108,3 ^b	1,963 ^b
	Alkyd 153 K	185,5	73,6	66,4	1,944	1,975	108,5 ^b	1,966 ^b
	Suchý alkyd 293 K	188,6	71,9	68,4	1,942	1,977	109,6 ^b	1,966 ^b
							107,5	1,951
VO-3	Toluen 153 K	189,1	70,2	65,1	1,942	1,975	108,1 ^b	1,966 ^b
	Alkyd 293 K	185,6	69,7	67,5	1,941	1,973	107,6 ^b	1,965 ^b
	Alkyd 153 K	185,5	70,3	66,8	1,940	1,973	107,5 ^b	1,965 ^b
	Suchý alkyd 293 K	189,7	72,9	68,6	1,935	1,975	110,4 ^b	1,961 ^b

^{a b} Hodnoty $|A_{iso}|$ a g_{iso} jsou vypočítány dle následujících vzorců: $|A_{iso}| = (|A_x| + |A_y| + |A_z|) / 3$; $g_{iso} = (g_x + g_y + g_z) / 3$



Graf 11: EPR spektra A) VO-1; B) VO-2; C) VO-3

Nevýhodou oxovanadičítých komplexů je jejich poměrně intenzivní zelená barva. Ta by pak mohla ovlivnit výsledné zbarvení filmu, a to hlavně při vyšších koncentracích. Měření barevnosti v reflexním módu ukazují, že komerční kobaltnatý sikativ (při koncentraci 0,1 hm. %) posouvá zbarvení filmu do lehce modrého odstínu (Tabulka 13). Naproti tomu

sloučeniny **VO-1**, **VO-2** a **VO-3** posunují zbarvení filmu do žlutého odstínu. Tento efekt může být kompenzován použitím nižších, ale stále vysoce aktivních koncentrací těchto sikativů. Při použití koncentrací nižších než 0,03 hm. % kovu je již Δb nižší než 0,9 a tudíž neovlivňuje výsledné zbarvení filmu, a proto je tato koncentrace vhodná i pro transparentní laky.

Tabulka 13: Změna barevnosti filmu použitím **VO-1 - 3** jako sikativů

Koncentrace kovu [hm. %]	Sikativ	ΔL^{*a} [%]	Δa^{*a}	Δb^{*a}
0,10	VO-1	-2,09	-0,01	1,54
0,03		-0,61	0,31	0,82
0,01		-0,03	0,18	0,27
0,005		-0,09	0,05	-0,17
0,10	VO-2	-1,35	0,17	1,56
0,03		-0,49	0,26	0,17
0,01		-0,1	0,05	-0,09
0,005		-0,1	0,07	-0,4
0,10	VO-3	-2,43	0,21	2,49
0,03		-0,68	0,29	0,84
0,01		0,01	0,18	0,62
0,005		-0,15	0,03	-0,21
0,1	Co - Nuodex	-0,92	0,95	-0,71
0,03		–	–	–
0,01		–	–	–
0,005		–	–	–

^a Rozdíly v barevnosti ve stupnici CIELAB jsou vztaheny k filmu, který obsahoval pouze TiO₂ (anatasový typ; CIELAB: L* = 95,59; a* = -1,48; b* = 1,93)

3.4 *Substituované vanadyl acetylacetonáty (VO-4 - 8)*

Nevýhodou sloučenin **VO-1 - 3** je jejich horší rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech, což limituje jejich použití především v alkydech dlouhé olejové délky. Proto jsem se snažil zvýšit rozpustnost vanadyl acetylacetonu zavedením různě dlouhého alkylového řetězce na ligand.

V rámci disertační práce byla připravena série substituovaných acetyl acetonů, kdy alkylový řetězec byl navázán do polohy 3 (**L₁ - L₅**). Tyto ligandy byly připraveny reakcí alkyl jodidů s acetyl acetonem. V případě **L₁** a **L₂** se jednalo o přímou reakci příslušného alkyl

jodidu s acetyl acetone v acetonu (Schéma 1) a v případě **L**₃₋₅ byly jako výchozí látky použity levnější alkylbromidy. Reaktivnější alkyl jodidy vznikaly *in-situ* reakcí s jodidem sodným v acetonu (Schéma 2).

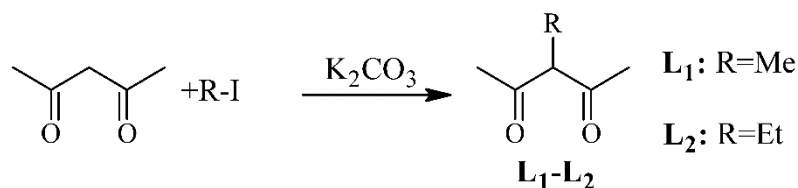


Schéma 1: Syntéza **L**₁ a **L**₂.

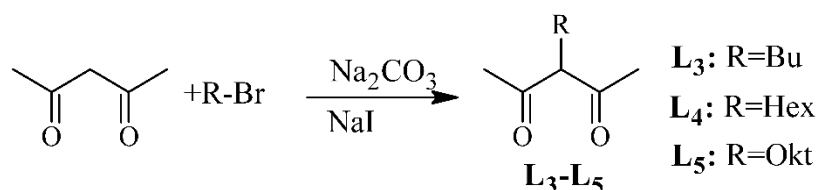


Schéma 2: Syntéza **L**_{3-L}₅

Reakcí připravených β -diketonátů (**L**_{1-L}₂) s vodným roztokem vanadyl sulfátu byly připraveny sloučeniny **VO-4 - 8** (Schéma 3).

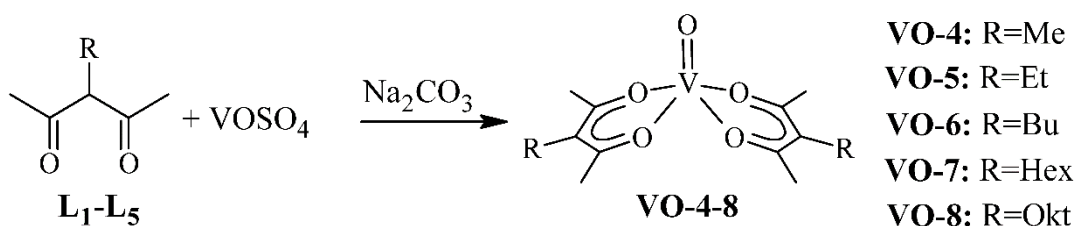


Schéma 3: Syntéza vanadylových komplexů

I v tomto případě se jedná o paramagnetické d^1 komplexy, takže pro jejich charakterizaci lze s výhodou využít EPR spektroskopii. Měřením roztoku připravených komplexů v toluenu za pokojové teploty bylo dle očekávání získáno osmiliniové izotropní spektrum. Pro sloučeniny **VO-4 - 8** byly naměřeny nižší hodnoty konstanty hyperjemného štěpení ($|A_{\text{iso}}| \sim 104,2 \times 10^{-4} \text{ T}$) a nižší g -faktor ($g_{\text{iso}} \sim 1,948$) než pro nesubstituovaný analog **VO-1** ($|A_{\text{iso}}| = 108,7 \times 10^{-4} \text{ T}$, $g_{\text{iso}} = 1,969$). To je patrně způsobeno vyšší delokalizací nepárového elektronu na ligandu, což je způsobeno elektron-donorními vlastnostmi alkylového řetězce a snížením iontového charakteru vazby V-O. Anizotropní spektra, získané měřením v zamrzlém toluenovém roztoku, mají téměř rombickou symetrii, což je v souladu s očekávanou symetrií C_{2v} . Hodnoty A -tenzoru a g -tenzoru nejsou ovlivněny délkou

alkylového řetězce ($|A_z| \sim 186,5 \times 10^{-4}$ T, $|A_y| \sim 66,6 \times 10^{-4}$ T, $|A_x| \sim 56,5 \times 10^{-4}$ T, $g_z = 1,935$, $g_y = 1,973$, $g_x = 1,969$).

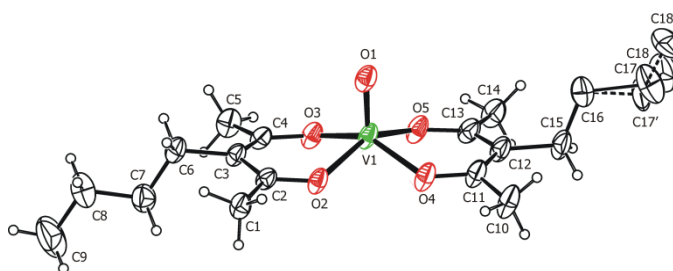
Přípravené sloučeniny byly také charakterizovány pomocí IR spektroskopie. V IR spektrech byl nalezen pás středně silné intenzity s maximem v ~ 995 cm^{-1} . Tento pás byl přiřazen vibraci V=O skupiny.

V případě sloučenin **VO-6-8** šlo o nové komplexy, které nebyly dosud charakterizovány, a proto byly připraveny krystaly pro RTG analýzu. Data jsou přehledně uvedena v tabulce **14**. Koordinační sféra vanadu je deformovaná tetragonální pyramida s vanadylovými kyslíky v apikální pozici blízcí se symetrii C_{2v} . Bazální rovina je tvořena kyslíky dvou substituovaných penta-2,4-dionátů (Obrázky **15-17**). Vazba V=O je prakticky kolmá k bazální rovině a atom vanadu leží nad bazální rovinou ($\sim 0,55$ Å). Použití substituovaných acetylacetonů má jen velmi malý vliv na koordinační okolí vanadu. To je dobře patrné z velmi podobných strukturních parametrů (Tabulka **14**) pro sloučeniny **VO-6-8** a pro **VO-4** [58], **VO-5** [59] a **VO-1** [60].

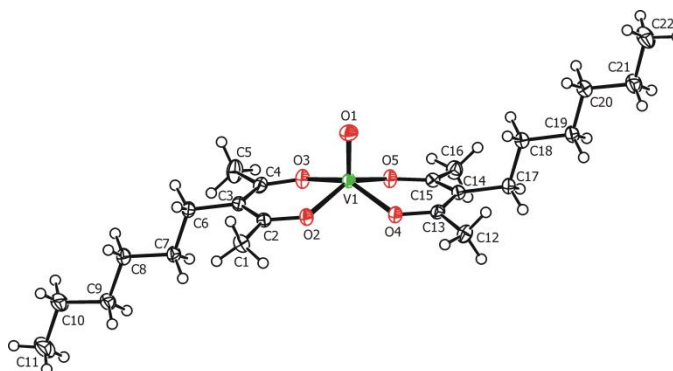
Tabulka 14: Vybrané délky vazeb (Å) a úhly vazeb (stupně)

	VO-6	VO-7	VO-8	VO-1 ^d	VO-4 ^e	VO-5 ^{e,f}
V1–O1	1,586(2)	1,5925(9)	1,5905(13)	1,584(2)	1,592(2)	1,605(2)
V1–O2	1,9612(17)	1,9642(9)	1,9642(11)	1,967(1)	1,968(2)	1,962(2)
V1–O3	1,9574(19)	1,9644(9)	1,9647(12)	1,969(1)	1,971(2)	1,965(2)
V1–O4	1,9521(17)	1,9594(9)	1,9561(11)	1,970(1)	1,958(2)	1,962(2)
V1–O5	1,9553(17)	1,9586(8)	1,9569(11)	1,968(1)	1,956(2)	1,966(2)
O2–V1–O3	85,24(7)	85,65(4)	85,50(5)	87,59(5)	85,58(7)	85,74(7)
O4–V1–O5	85,72(7)	85,46(4)	85,92(5)	87,29(6)	86,25(7)	85,59(7)
O2–V1–O4	86,52(7)	84,15(4)	88,00(5)	83,80(6)	85,07(7)	84,75(7)
O3–V1–O5	84,55(7)	85,84(4)	82,56(5)	83,84(6)	84,25(7)	85,65(7)
α ^a	89,34(9)	89,00(5)	88,84(6)	89,91(6)	– ^g	– ^g
β ^b	4,04(13)	3,77(6)	0,76(8)	21,69(9)	– ^g	– ^g
d ^c	0,548(1)	0,563(1)	0,549(1)	0,5447(4)	0,55	0,56

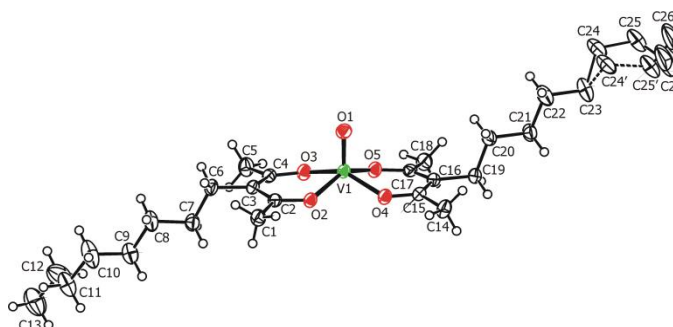
^a α je úhel mezi vazbou V1-O1 a rovinou bazálních atomů kyslíku (O2, O3, O4 a O5); ^b β představuje dihedralní úhel mezi rovinou ligandů. Rovina ligandů znamená průměrnou rovinu atomů kyslíku a uhlíku šestičlenného chelátového kruhu; ^c d je definován jako vzdálenost mezi atomem vanadu a rovinou bazálních atomů kyslíku (O2, O3, O4 and O5); ^d data uvedená v literatuře [58]; ^e data vedená v literatuře [59]; ^f Uvedena data pouze pro jednu krystalograficky nezávislou molekulu.; ^g Neuvedeno.



Obrázek 15: ORTEP diagram molekuly **VO-6**. Tepelné elipsoidy jsou kresleny s 50% pravděpodobností



Obrázek 16: ORTEP diagram molekuly **VO-7**. Tepelné elipsoidy jsou kresleny s 50% pravděpodobností



Obrázek 17: ORTEP diagram molekuly **VO-8**. Tepelné elipsoidy jsou kresleny s 50% pravděpodobností

Zavedením alkylového řetězce došlo dle očekávání ke zvýšení rozpustnosti v nepolárních rozpouštědlech. Rozdíly v rozpustnosti je však možné najít i v závislosti na délce alkylového řetězce. Na rozdíl od komplexů **VO-4** a **VO-5** byly sloučeniny **VO-6 - 8** rozpustné v hexanu a éteru a bylo tak možné testovat sikativační aktivitu těchto sloučenin i na alkydu s dlouhou olejovou délkou. Pro experimenty byly vybrány tři alkydové pryskyřice modifikované sójovým olejem o různé olejové délce (**S40**, **S50** a **S60**). Pro **S40** byla zvolena koncentrační řada 0,03; 0,01 a 0,005 hm. % vanadu na sušinu pojiva. Tato koncentrační řada byla zvolena s ohledem na to, že se jedná o velice reaktivní substrát, a proto není nutné dávkovat sikativ v tak velkých koncentracích. Pro alkydové pryskyřice **S50** a **S60** byla

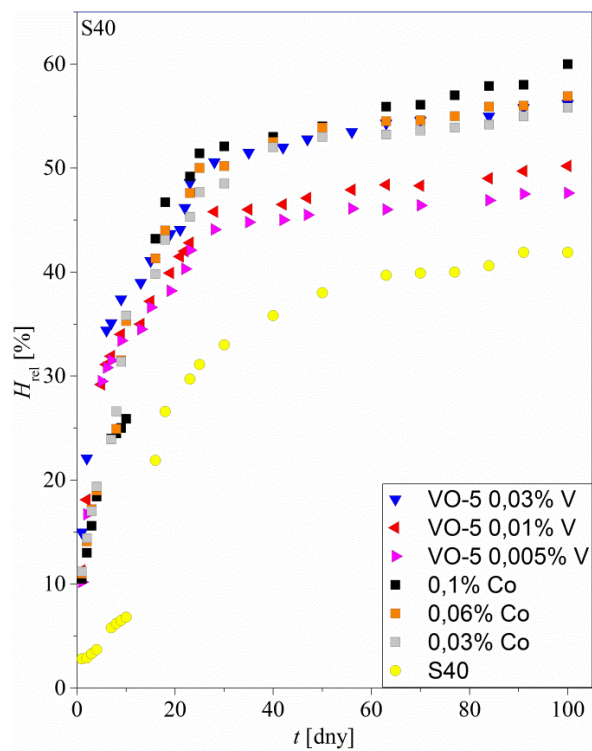
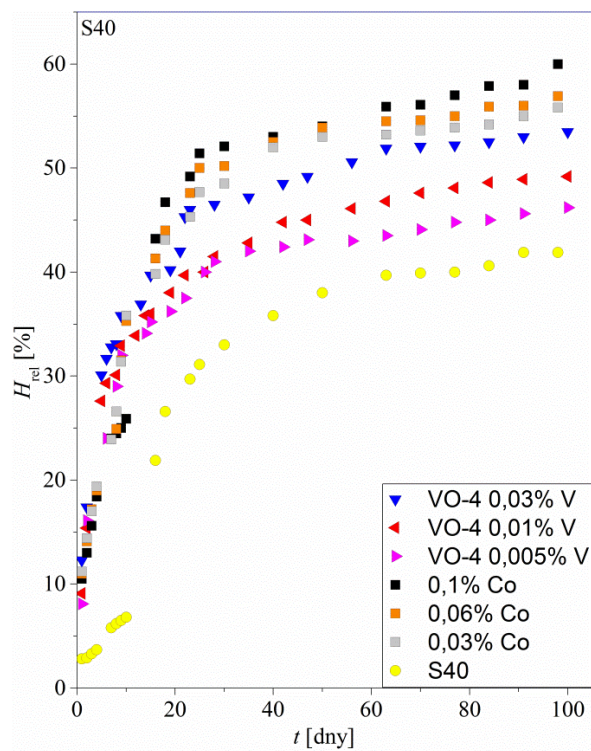
zvolena stejná koncentrační řada jako u předchozích vanadylových sloučenin, a to 0,1; 0,03; 0,001 a 0,005 hm. % V na sušinu pojiva.

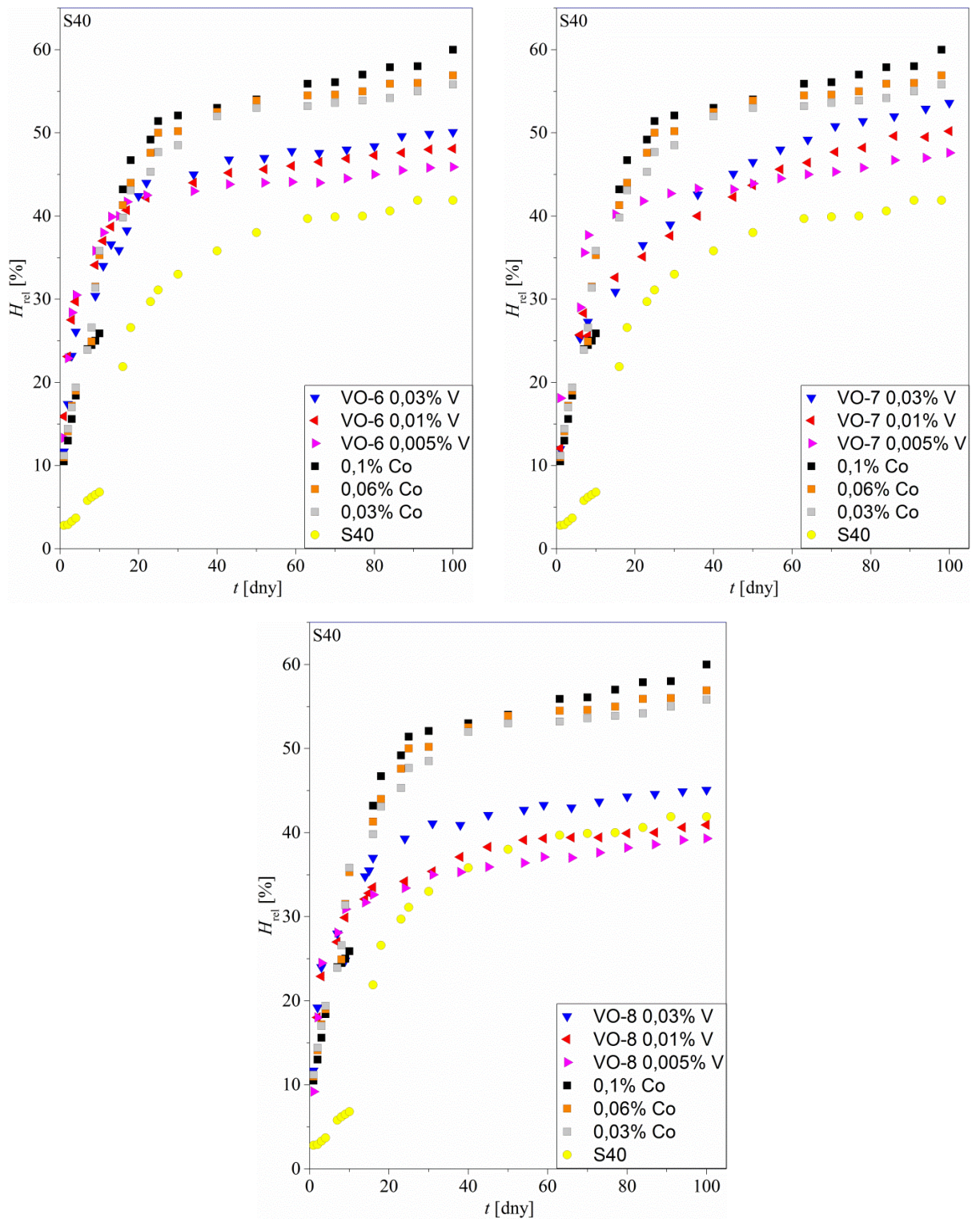
Naměřená data z doby zasychání a relativní tvrdosti pro alkydovou pryskyřici **S40** jsou uvedena v tabulce **15**. Z naměřených dat je dobře patrné, že pro tento typ alkydové pryskyřice je sikativační aktivita všech testovaných sloučenin vysoká. Celková doba zasychání při koncentraci 0,03 hm. % byla pro všechny testované sloučeniny velice podobná (2,3 - 4,9 h). Nicméně při použití nižších koncentrací byly zaznamenány poměrně výrazné rozdíly. Jako nejméně účinná se jeví sloučenina **VO-4**, kdy celková doba zasychání pro koncentraci 0,01 hm. % byla 10,8 h a hlavně u nejnižší koncentrace 0,005 hm. % byla doba zasychání velice dlouhá (19,9 h). Na druhé straně se jako nejúčinnější jeví sloučenina **VO-5**, kdy celková doba zasychání je pro obě koncentrace prakticky stejná (7,2 a 7,8 h). Sloučeniny **VO-6** a **VO-7** mají prakticky shodnou sikativační aktivitu. Celková doba zasychání pro tyto systémy je prakticky stejná (Tabulka **15**). Pro koncentraci 0,01 hm. % byly celkové doby zasychání kratší než v případě **VO-5**, ale pro nejnižší koncentraci byla celková doba zasychání pro tyto systémy delší než v případě **VO-5**. Sloučenina **VO-8** vykazovala o něco málo nižší sikativační aktivitu než **VO-5 - 7**. To je dobře patrné z celkové doby zasychání pro nejnižší koncentraci, která již byla výrazně delší než 10 hodin. Nicméně v porovnání s komerčním sikativem **Co - Nuodex** dosahovaly testované sloučeniny použitím více než 6x nižší koncentraci sikativu srovnatelných nebo o něco málo delších časů zasychání jako komerční sikativ (τ_2 pro **Co - Nuodex** 0,06 hm. %, 6,9 h). Použitím 2x nižší koncentrace, než jaká je optimální pro komerční sikativ bylo dosaženo podstatně kratších časů zasychání. (Tabulka **15**). Z vývoje relativní tvrdosti (Graf **12**) je dobře patrné, že v pozdější fázi autooxidace je katalytická aktivita všech testovaných sloučenin prakticky stejná, neboť vývoj povrchové tvrdosti je pro jednotlivé koncentrace velice podobný. V porovnání s kobaltnatým sikativem je celková tvrdost sice nižší, ale i tak je dosažená tvrdost dostačující pro aplikaci.

Tabulka 15: Doba zasychání (τ) a relativní tvrdost (H_{rel}) alkydových filmů (S40) sikativovaných VO-4 - 8 při různých koncentracích

Koncentrace kovu [hm. %]	Sikativ	τ_1^a [h]	τ_2^b [h]	$H_{rel;10d}^c$ [%]	$H_{rel;100d}^d$ [%]
0,03	VO-4	0,4	2,3	35,8	56,9
0,01		1,5	10,8	32,9	47,5
0,005		2,7	19,9	37,5	52,5
0,03	VO-5	0,7	2,7	37,4	59,2
0,01		1,2	7,2	34,0	50,2
0,005		1,5	7,8	33,4	47,6
0,03	VO-6	0,6	3,3	32,0	53,4
0,01		1,2	6,3	34,1	48,1
0,005		2,5	10,6	35,8	45,9
0,03	VO-7	0,3	3,1	27,3	53,6
0,01		0,6	6,4	25,6	50,2
0,005		1,9	10,1	37,7	47,6
0,03	VO-8	1,4	4,9	24,8	45,1
0,01		3,2	10,3	29,9	40,9
0,005		4,6	14,4	30,9	39,3

^aDoba zasychání do I stupně, ^bcelková doba zasychání, ^crelativní tvrdost po 10 dnech, ^drelativní tvrdost po 100 dnech.





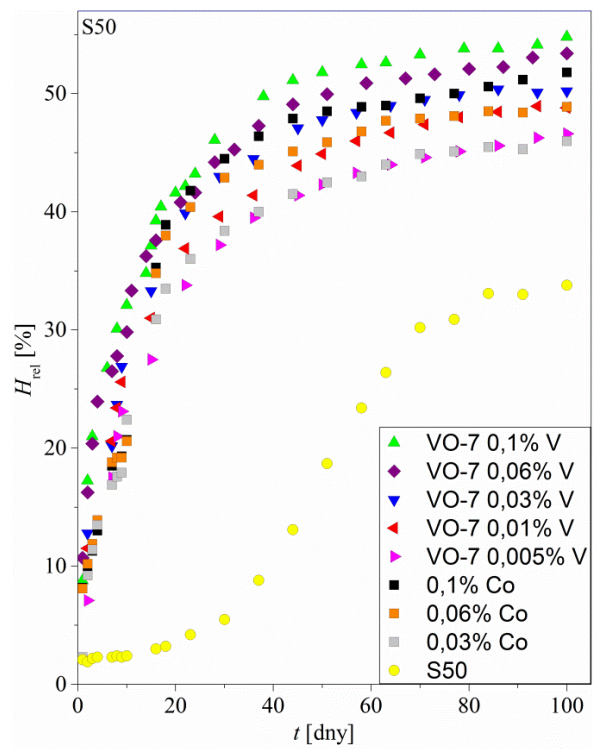
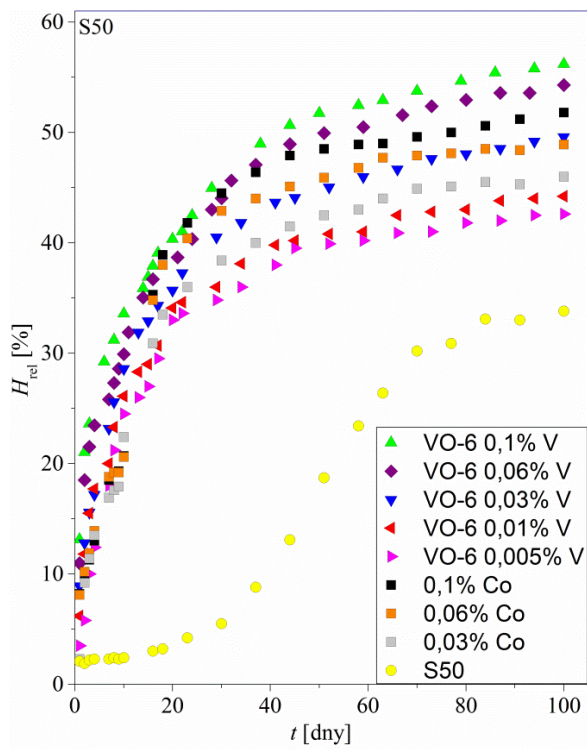
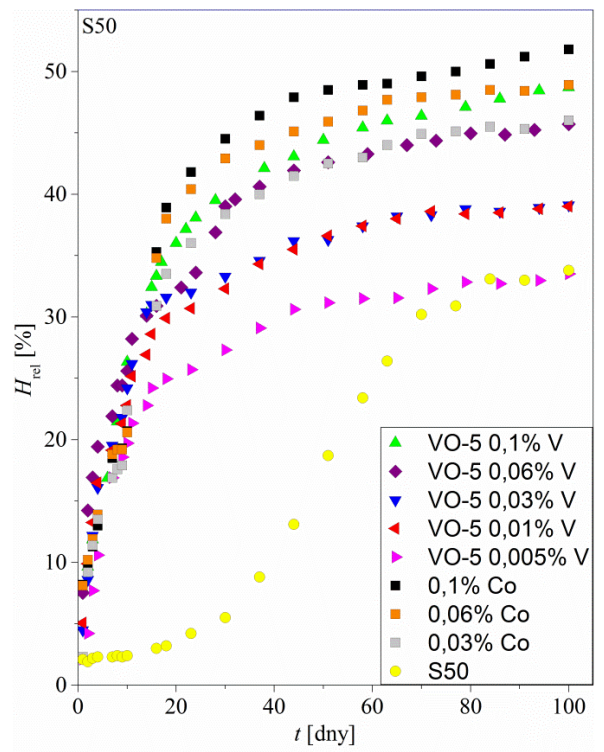
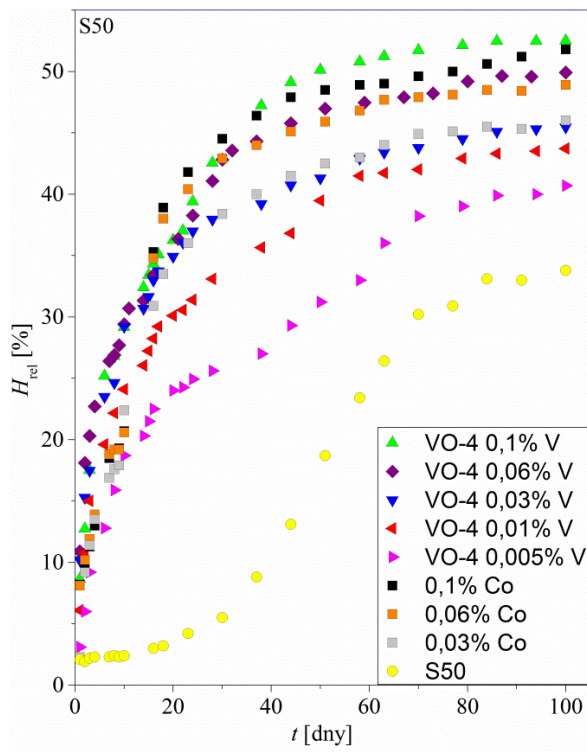
Graf 12: Relativní tvrdost modelových filmů s obsahem testovaných sloučenin o různých koncentracích

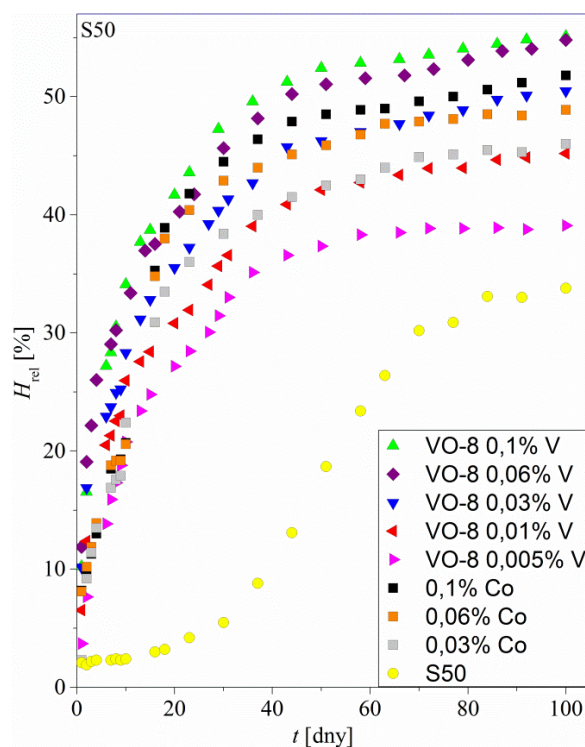
Naměřená data z doby zasychání a relativní tvrdosti pro alkydovou pryskyřici **S50** jsou uvedena v tabulce **16**. Pro tento typ alkydové pryskyřice bylo nutné připravit modelové filmy i s vyšší koncentrací testovaných sloučenin, než tomu bylo u alkydu **S40**, a to konkrétně 0,1 a 0,06 hm. % V. Z výsledků je dobře patrné, že nejnižší testovaná koncentrace (0,005 hm. %) byla neúčinná pro všechny testované sloučeniny (celková doba zasychání delší než 24 h). Nejúčinnější byla pro tento typ alkydové pryskyřice sloučenina **VO-8**, kdy i koncentrace 0,01 hm. % dosahovala poměrně krátkých časů zasychání (10 h) oproti ostatním sloučeninám, kdy celková doba zasychání pro tyto sloučeniny při této koncentraci přesahovala 14 hodin. Pro koncentraci 0,03 hm. % dosáhl **VO-8** velice dobrých výsledků, kdy celková doba zasychání byla 3,2 h, což je o polovinu kratší čas, než byl naměřen pro komerční kobaltnatý sikativ o koncentraci 0,1 m. % Co (6,7 h). Použitím vyšších koncentrací **VO-8** došlo ještě ke snížení celkové doby zasychání, ale toto snížení již nebylo tak výrazné jako u koncentrace 0,03 hm. %. V případě sloučenin **VO-6** a **VO-7** byly celkové doby zasychání také velice krátké (8,5 a 5 h) a stejně jako v případě **VO-8** bylo použitím vyšších koncentrací dosaženo kratších časů, kdy hlavně v případě **VO-6** bylo toto snížení poměrně výrazné. Sloučeniny **VO-4** a **VO-5** mají pro tento typ alkydové pryskyřice nižší účinnost, když krátkých časů zasychání bylo dosaženo až použitím vyšších koncentrací.

Tabulka 16: Doba zasychání (τ) a relativní tvrdost (H_{rel}) alkydových filmů (**S50**) sikativovaných **VO-4-8** a **Co - Nuodex** při různých koncentracích

Koncentrace kovu [hm. %]	Sikativ	τ_1^a [h]	τ_2^b [h]	$H_{rel;10d}^c$ [%]	$H_{rel;100d}^d$ [%]
0,1	VO-4	1,4	3,6	29,2	52,5
0,06		1,2	5,6	29,4	49,9
0,03		2,7	10,8	29,3	45,2
0,01		8,8	17,7	28,9	43,9
0,005		11,9	24	22,5	32,5
0,1	VO-5	0,9	2,1	22	48,7
0,06		1,4	4,5	25,6	45,7
0,03		8,1	11,3	25,3	37,2
0,01		6,5	14,2	26,5	39,0
0,005		13,1	24	22,0	32,7
0,1	VO-6	0,6	2,2	30,3	56,2
0,06		0,6	2,5	32,1	54,3
0,03		2,5	8,5	28,6	49,6
0,01		5,5	17,7	26,1	44,2
0,005		14,5	24	24,5	42,6
0,1	VO-7	1	2,2	27,4	54,8
0,06		0,8	3,7	30,5	53,4
0,03		2	5	26,9	50,4
0,01		4,5	16,5	25,6	48,8
0,005		8,2	24	23,1	46,6
0,1	VO-8	0,7	1,8	34,1	55,1
0,06		0,7	2,4	31,2	54,8
0,03		1,0	3,2	28,3	50,5
0,01		1,8	10	26	45,2
0,005		10,7	24	20,8	39,1

^aDoba zasychání do I stupně, ^bcelková doba zasychání, ^crelativní tvrdost po 10 dnech, ^drelativní tvrdost po 100 dnech.





Graf 13: Relativní tvrdost modelových filmů s obsahem testovaných sloučenin o různých koncentracích

Naměřená data z doby zasychání a relativní tvrdosti pro alkydovou pryskyřici **S60** jsou uvedena v tabulce **17**. Sloučeniny **VO-4** a **VO-5** se při použití vyšších koncentrací v této alkydové pryskyřici prakticky nerozpouštěly a nízké koncentrace měly jen velice malý katalytický efekt. Z tohoto důvodu byly provedeny testy pouze se sloučeninami **VO-6-8**. Z výsledků je dobře patrné, že pro tuto alkydovou pryskyřici mají testované sloučeniny velice podobnou sikativační aktivitu. Prakticky všechny systémy zasychaly velice rychle do prvního stupně i při nízkých koncentracích (0,8 - 2,5 h). Pouze nejnižší 0,005 hm. % vykazovala již delší dobu zasychání do 1. stupně (4,8 - 7,8 h). Tyto časy jsou srovnatelné s kobaltným sikativem. Celkové doby zasychání jsou také srovnatelné pro všechny systémy. Jako nejméně účinná se jeví sloučenina **VO-7**, která při nižších koncentracích dosahovala poměrně dlouhých časů (15,7 a více než 24 h). Sloučeniny **VO-6** a **VO-8** dosáhly velice podobných časů zasychání a z hlediska zasychání se jeví jako použitelná i koncentrace 0,01 hm. % ($\tau_2 = 8,3$ a 9,6 h).

Z výsledků měření tvrdosti nátěrových filmů je ale patrné, že nízké koncentrace (0,01 a 0,005 hm. %) sikativů dosahovaly tvrdostí pouze 30 %. Proto je aplikační oblast posunuta do vyšších hodnot koncentrací. V porovnání s kobaltným sikativem byl opět zaznamenán poměrně velký rozdíl v tvrdosti filmů po 10 dnech zasychání, a to hlavně u vyšších

koncentrací, kdy tento rozdíl byl téměř 10 %. Což potvrzuje, že testované sloučeniny mají vyšší sikačivační aktivitu v počátečních fázích autooxidace než komerční sikačiva i u tohoto typu alkydové pryskyřice. Konečné tvrdosti jsou pak stejně jako v předchozích případech srovnatelné s komerčním kobaltnatým sikačivem.

Tabulka 17: Doba zasychání (τ) a relativní tvrdost (H_{rel}) alkydových filmů (**S60**) sikačivovaných **VO-4-8** a **Co - Nuodex** při různých koncentracích.

Koncentrace kovu [hm. %]	Sikačiv	τ_1^a [h]	τ_2^b [h]	$H_{rel;10d}^c$ [%]	$H_{rel;100d}^d$ [%]
0,1	VO-6	0,8	2,8	22,5	40,9
0,06		0,8	3,6	19,8	38,4
0,03		1	5,1	16,2	34,5
0,01		1,7	8,3	12,0	30,0
0,005		4,8	18,4	11,9	24,8
0,1	VO-7	0,8	1,6	26,5	42,9
0,06		0,9	2,8	23,8	39,2
0,03		1,0	6,2	17,6	36,0
0,01		1,9	15,7	15,8	30,9
0,005		7,8	24	14,7	27,0
0,1	VO-8	1	1,5	25,1	41,3
0,06		1,1	2,7	22,0	37,8
0,03		1,2	4,2	16,5	34,3
0,01		2,5	9,6	13,6	26,3
0,005		5,7	21,2	14,1	22,6
0,1	Co - Nuodex	0,8	4,6	16,0	39,4
0,06		0,9	7,1	15,6	37,2
0,03		1,7	8,5	14,9	33,5
–	–	>24	>24	2,4	33,8

^aDoba zasychání do I stupně, ^bcelková doba zasychání, ^crelativní tvrdost po 10 dnech, ^drelativní tvrdost po 100 dnech.

Měření kinetiky pomocí FTIR spektroskopie byla provedena pouze pro optimální koncentraci testovaných sloučenin **VO-6 - 8**. Při této koncentraci (0,03 hm. % V na sušinu pojiva) dosahovaly všechny systémy velmi dobrých výsledků jak při měření celkové doby zasychání, tak i při měření relativní tvrdosti. V tabulce **18** jsou uvedena naměřená data. Pro přehlednost jsou v tabulce uvedeny i hodnoty, které byly naměřeny pro komerční kobaltnatý sikačiv, a to jak při optimální koncentraci Co, tak i pro stejnou koncentraci jaká byla použita u testovaných sloučenin. Získaná data jsou taktéž zpracována graficky v grafech **14** a **15**.

Tabulka 18: Sikativační aktivita **VO-6 - 8** v tenké alkydové vrstvě měřená pomocí FTIR spektroskopie.

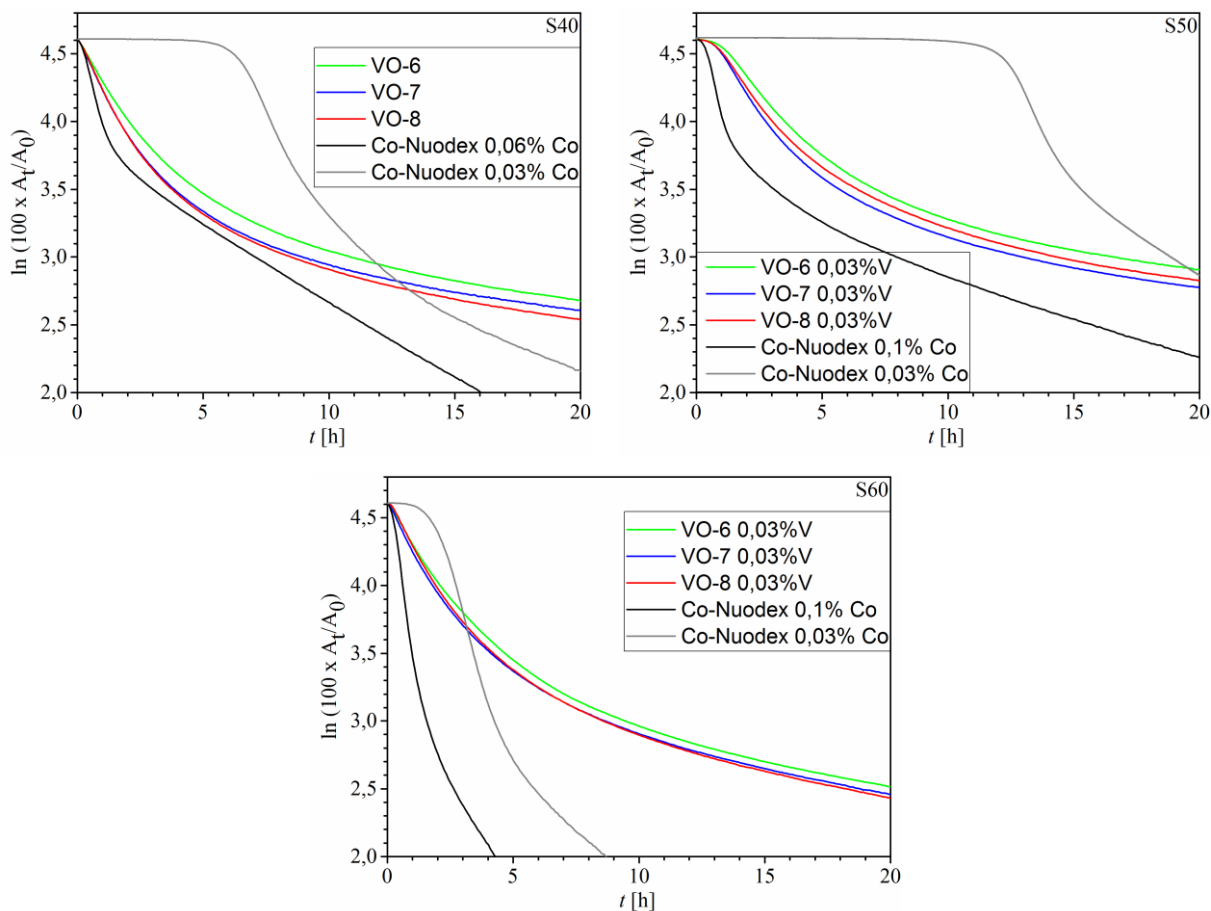
Koncentrace kovu [hm. %]	Formulace	$k_{\text{CH,max}}^a$ [h ⁻¹]	t_{max}^a [h]	t_{conj}^b [h]	IT^c [h]
0,03	VO-6/S40	0,33	0,5	5,2	– ^d
	VO-7/S40	0,41	0,5	4,1	– ^d
	VO-8/S40	0,41	0,5	4,2	– ^d
0,06	Co - Nuodex/S40	0,79	0,6	2,0	– ^d
0,03		0,43	7,5	10,5	6,2
0,03	VO-6/S50	0,25	2,0	7,7	0,9
	VO-7/S50	0,31	1,4	4,6	0,7
	VO-8/S50	0,28	1,5	5,9	0,7
0,1	Co - Nuodex/S50	1,39	1,4	2,4	0,5
0,03		0,43	13,3	15,8	10,0
0,03	VO-6/S60	0,34	0,4	4,4	– ^d
	VO-7/S60	0,41	0,3	4,1	– ^d
	VO-8/S60	0,38	0,5	4,4	– ^d
0,1	Co - Nuodex/S60	1,56	0,6	1,4	– ^d
0,03		0,74	3,0	4,1	1,9

^a Maximální rychlostní konstanta ($k_{\text{CH,max}}$) pozorována v čase t_{max} , ^b Čas, kdy je dosaženo maximální koncentrace dvojných konjugovaných vazeb, ^c Indukční perioda, ^d Nebyla pozorována,

Z výsledků je dobře patrné, že testované sloučeniny mají velmi podobné rychlostní konstanty pro všechny použité alkydové pryskyřice (0,25 - 0,41 h⁻¹). Rozdíl je pouze v délce indukční periody. Zatímco pro alkydové pryskyřice **S40** a **S60** nebyla pozorována žádná indukční perioda, tak pro **S50** byla naměřena indukční perioda pro všechny 3 testované sloučeniny, a to v rozmezí 0,7 - 0,9 h. Tyto výsledky jsou v souladu s trendy, které byly nalezeny při měření doby zasychání, kdy nejdéší doby zasychání do I. stupně byly naměřeny právě pro alkydovou pryskyřice **S50**.

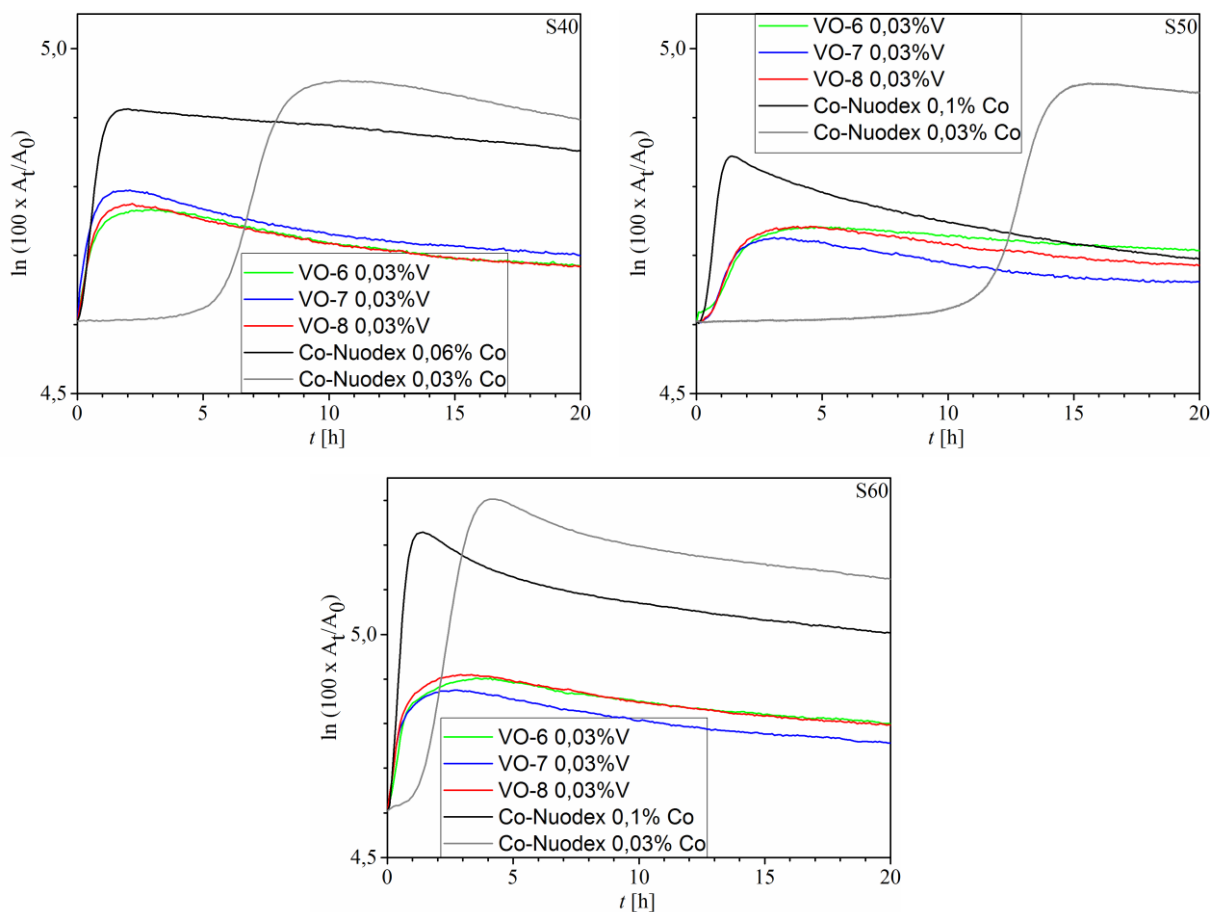
V porovnání s komerčním kobaltnatým sikativem při jeho optimální koncentraci mají testované sloučeniny podstatně nižší rychlostní konstantu (Tabulka 18). Při stejné koncentraci, jaká byla použita u testovaných sloučenin je rychlostní konstanta komerčního sikativu srovnatelná, pouze u **S60** byla rychlostní konstanta pro **Co - Nuodex** vyšší. Při koncentraci 0,03 hm. % je ale velký rozdíl v délce indukční periody. Zatímco testované sloučeniny nemají nebo mají jen velmi krátkou indukční periodu, tak komerční kobaltnatý sikativ vykazuje při této koncentraci poměrně dlouhou indukční periodu (**S40**: 1,9 h; **S50**:

10 h; **S60**: 1,9 h). Tento rozdíl v délce indukční periody způsobuje velký rozdíl v celkové době zasychání i přesto, že rychlostní konstanty jsou pro všechny systémy podobné.



Graf 14: Změna IR spektra alkydových pryskyřice v oblasti 3008 cm^{-1} sikativovaných sloučenin **VO-6 - 8** a **Co - Nuodex**

Z průběhu grafu **15** je velmi dobře patrné, že stejně jako v případě sloučenin **VO-1 - 3** jsou časy $t_{conj.}$ krátké a velmi rychle dosahuje rychlost rekombinačních reakcí vyšších hodnot, než je rychlost reakcí propagačních. Stejně jako v případě předchozích sloučenin i tyto systémy vykazují nižší celkovou koncentraci dvojných konjugovaných vazeb oproti systémům obsahující kobaltnatý sikativ. I tato měření tudíž naznačují, že v přítomnosti vanadylových sloučenin probíhají rychleji ty rekombinační reakce, kdy dochází k adici radikálu na konjugované dvojně vazby.



Graf 15: Změna IR spektra alkydových pryskyřice v oblasti $1011-947 \text{ cm}^{-1}$ sikativovaných sloučeninami **VO-6 - 8** a **Co - Nuodex**

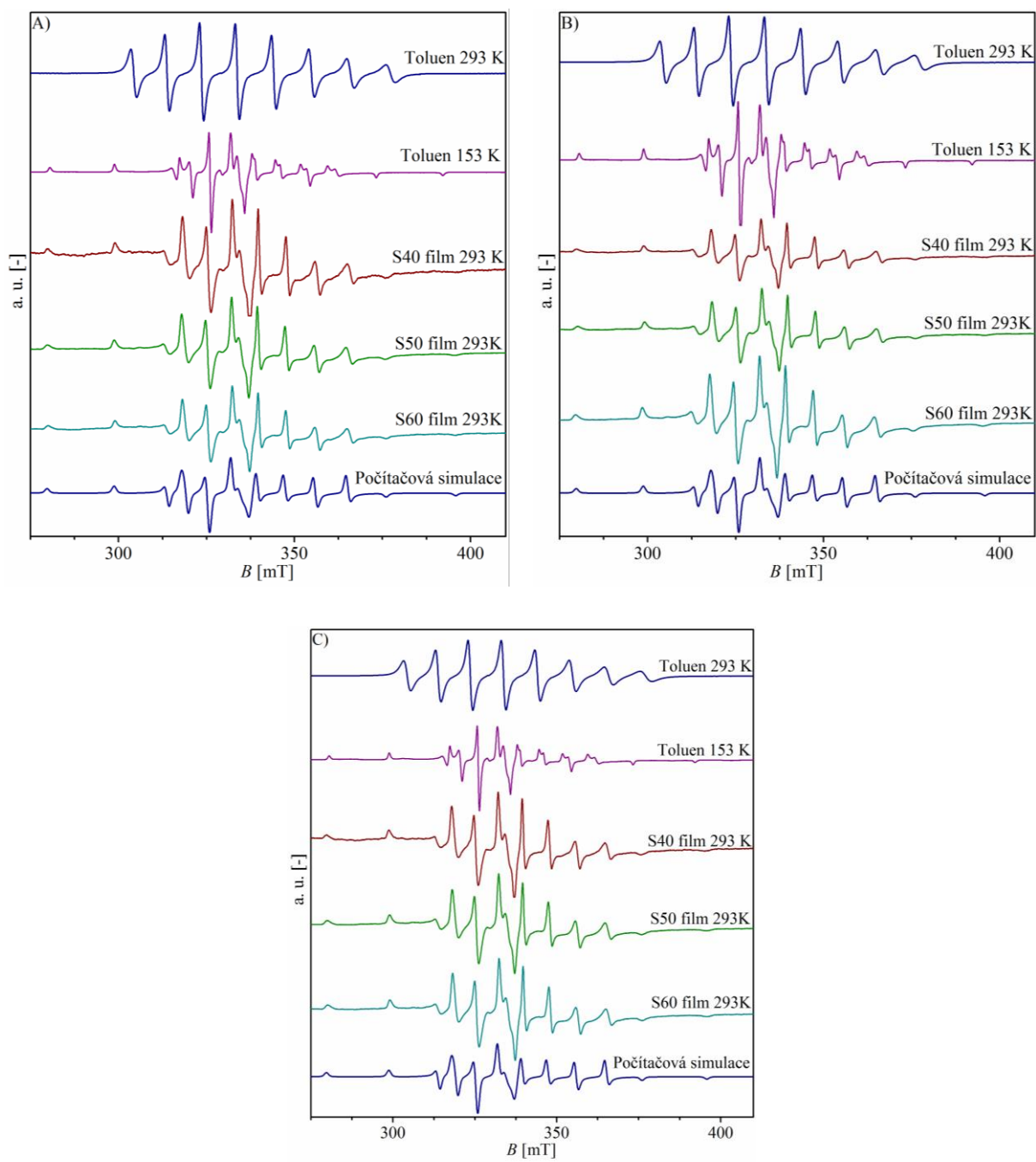
Stejně jako v případě sloučenin **VO-1 - 3** bylo chování substituovaných vanadylacetylacetonátu v alkydové pryskyřici studováno pomocí EPR spektroskopie. Tato měření byla stejně jako FTIR experimenty prováděny pouze se sloučeninami **VO-6 - 8**. Experimenty opět prokázaly, že po 14 dnech zasychání jsou v zaschlém filmu přítomny sloučeniny vanadu(IV). Získaná spektra jsou ale rozdílná od těch, která byla získána měřením testovaných sloučenin v zamrzlém toluenovém roztoku. Filmy sikativované vanadylovými sloučeninami dávají axiálně symetrická spektra se vzorem, který je typický pro planárně-čtvercové molekulární struktury. Také hodnoty A-tenzoru jsou podstatně vyšší, než jaké byly naměřeny u zamrzlých toluenových roztoků testovaných sloučenin. EPR parametry pro zaschlé filmy nejsou ovlivněny délkou alkylového řetězce na penta-2,4-dionátovém ligandu nebo na olejové délce alkydu (Tabulka 19). Tato měření naznačují, že testované sloučeniny jsou pouze prekurzory aktivních sloučenin vanadu(IV). Tyto aktivní sloučeniny zřejmě vznikají reakcí s funkčními skupinami alkydové pryskyřice případně reakcí se vzdušným

kyslíkem. Bohužel struktura aktivních sloučenin nebyla zjištěna, ale je pravděpodobné, že je stejná jako v případě poslední testované sloučeniny **VO-9**.

Tabulka 19: A-tenzor (v 10^{-4} T) a g-faktor pro testované oxovanadičné sloučeniny^a

		$ A_z $	$ A_x $	$ A_y $	g_z	g_x	g_y	$ A_{iso} ^b$	g_{iso}^b
VO-6	Toluen 293 K	-	-	-	-	-	-	104,2	1,948
	Toluen 123 K	186,6	66,7	56,2	1,939	1,970	1,971	103,2	1,960
	S40	194,1	73,3	73,3	1,934	1,978	1,978	113,6	1,963
	S50	194,9	72,9	72,9	1,933	1,976	1,976	113,6	1,962
	S60	194,3	73,0	73,0	1,938	1,979	1,979	113,4	1,965
VO-7	Toluen 293 K	-	-	-	-	-	-	104,4	1,949
	Toluen 123 K	186,9	67,0	56,7	1,938	1,973	1,967	103,5	1,959
	S40	194,4	73,1	73,1	1,934	1,975	1,975	113,5	1,961
	S50	194,5	73,0	73,0	1,933	1,975	1,975	113,5	1,961
	S60	194,4	73,0	73,0	1,932	1,975	1,975	113,5	1,961
VO-8	Toluen 293 K	-	-	-	-	-	-	104,2	1,948
	Toluen 123 K	186,1	67,2	56,3	1,931	1,976	1,970	103,2	1,959
	S40	194,9	73,3	73,3	1,930	1,971	1,971	113,8	1,957
	S50	194,9	72,8	72,8	1,928	1,976	1,976	113,5	1,960
	S60	194,4	73,0	73,0	1,932	1,975	1,975	113,5	1,961

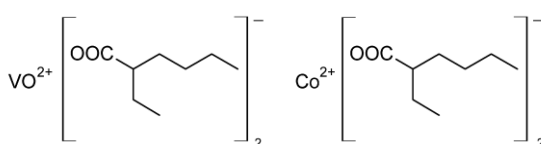
^a Spektra byla měřena v kapalném roztoku toluenu (293K), v zamrzlém toluenovém roztoku (123K) a v zaschlých alkydových pryskyřicích **S40**, **S50** a **S60** ^b Hodnoty $|A_{iso}|$ a g_{iso} jsou vypočítány dle následujících vzorců: $|A_{iso}| = (|A_x| + |A_y| + |A_z|) / 3$; $g_{iso} = (g_x + g_y + g_z) / 3$



Graf 16: EPR spektra: A) VO-6, B) VO-7, C) VO-8

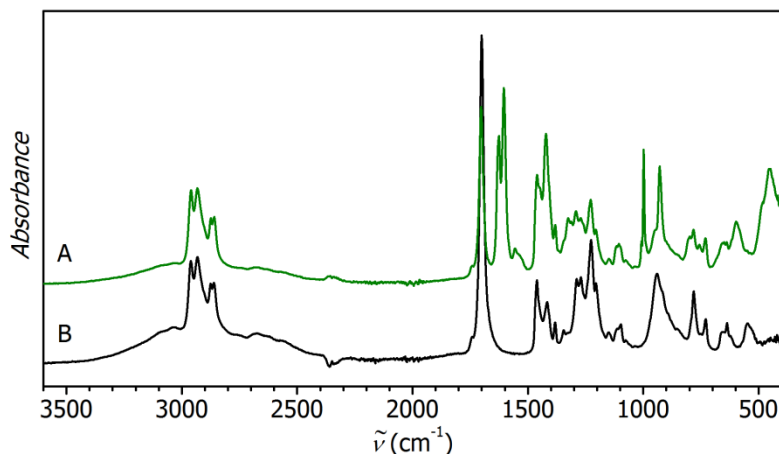
3.5 2-ethylhexanoát vanadylu (VO-9)

Poslední testovanou sloučenin v disertační práci byl vanadyl 2-ethylhexanoát (vanadyl oktoát, **VO-9**). Jedná se o strukturní analog k nejčastěji používanému sikativu **Co - Nuodex** (Obrázek 18). Kovová mýdla kyseliny 2-ethylhexánové (neboli oktoové) jsou nejčastěji používané sikativy, a to jak primárních (mýdla s Co, Mn, Fe a Ce), sekundárních (mýdla Pb, Zr, Bi, Ba, Al nebo Sr) tak pomocných (mýdla Zn, Ca, Li a K). Toto široké použití kyseliny oktoové je způsobeno hlavně dobrou rozpustností v organických rozpouštědlech v porovnání s kovovými mýdly karboxylových kyselin s kratším nebo nerozvětveným alkylovým řetězcem [9, 61].



Obrázek 18: Chemická struktura **VO-9** a **Co – Nuodex**

VO-9 byl připraven reakcí vanadyl sulfátu ($\text{VOSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) s přebytkem kyseliny 2-ethylhexanové. Následně byl roztok neutralizován. Po neutralizaci byl produkt extrahován dichlormetanem. Takto byl získán roztok **VO-9** v kyselině 2-ethylhexanové o koncentraci 20-35 % V. Přesná koncentrace byla pro nadcházející testy stanovena pomocí AAS, Bohužel všechny pokusy o izolování čistého **VO-9** nebyly úspěšné. Veškeré pokusy vyústily pouze v hnědou sraženinu, která nebyla rozpustná v běžných organických rozpouštědlech. V infračerveném spektru **VO-9** jsou velmi dobře patrné dva silné pásy vibrací C=O při vlnočtech 1625 a 1603 cm^{-1} . To jasně potvrzuje, že koordinace vanadylu na kyselinu oktoovou probíhá skrz karboxylové skupiny (viz, IR spektra **VO-9** a kyseliny 2-ethylhexanové na obrázku 19). Přítomnost vanadylové části v **VO-9** je spojován s objevením nového silného pásu V=O při vlnočtu 997 cm^{-1} .



Obrázek 19: Infračervené spektrum A) **VO-9**; B) 2-ethylhexanová kyselina

Díky vysoké rozpustnosti **VO-9** bylo možné studovat jeho sikativační aktivitu na více typech alkydových pryskyřic. Oproti sloučeninám **VO-4 - 8** byla navíc použita alkydová pryskyřice modifikovaná talovým olejem o střední olejové délce (**T50**). Stejně jako v předchozích případech i pro **VO-9** byla zvolena následující koncentrační řada: 0,1; 0,03; 0,01 a 0,005 hm. % V na sušinu pojiva. Výsledky naměřené při experimentech pro každý systém jsou přehledně uvedené v tabulce **20**.

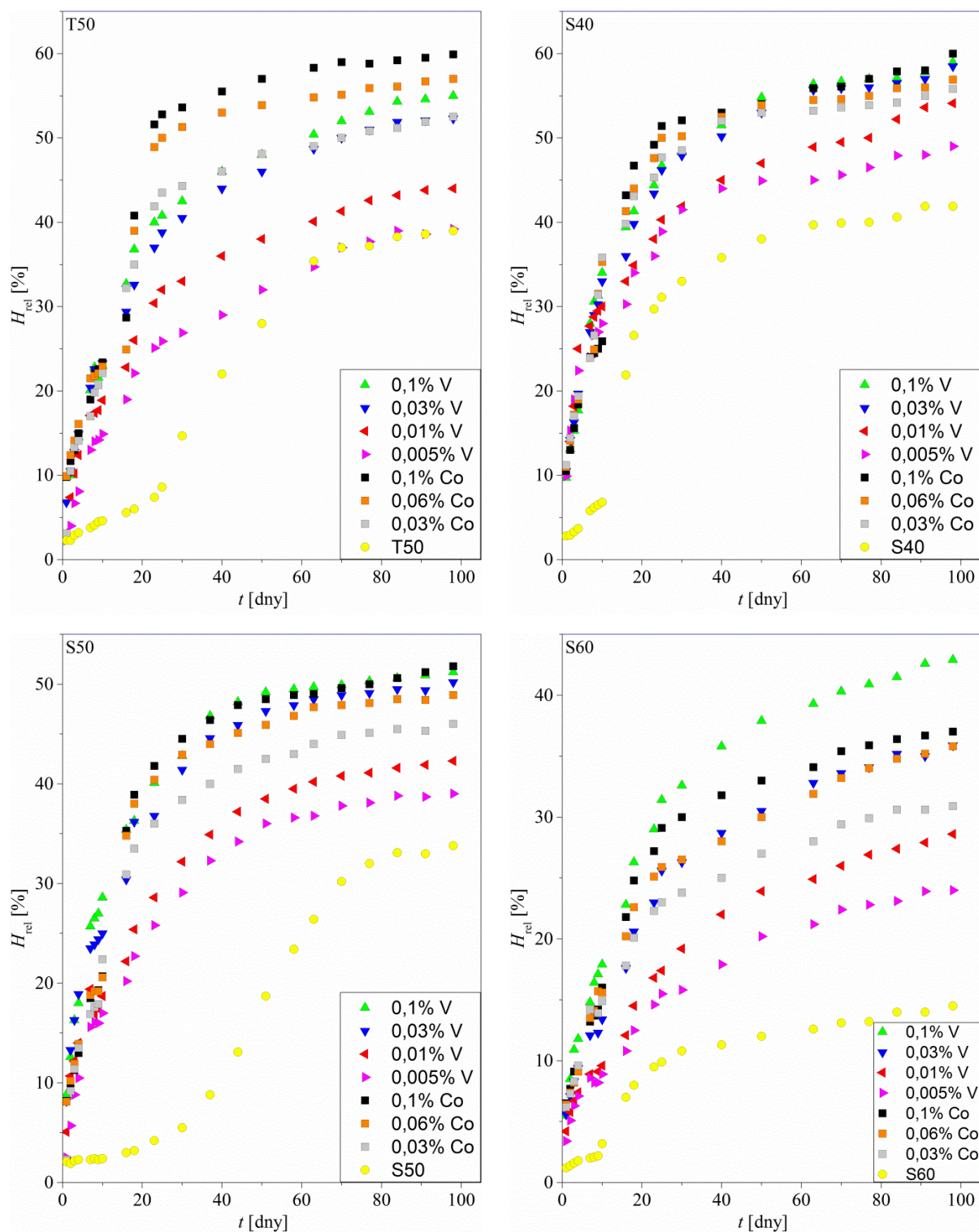
Počáteční experimenty byly provedeny na alkydové pryskyřici **T50**. Tento substrát je obecně reaktivnější než ostatní alkydové pryskyřice podobné olejové délky. To je způsobeno přítomností nenasycených esterů polycyklických karboxylových kyselin. Použitím **VO-9** bylo pro tuto pryskyřici dosaženo krátkých časů zasychání a vysokých relativních tvrdostí, a to i při nízkých koncentracích sikativu, Pro koncentraci 0,03 hm. % je celková doba zasychání pro film s obsahem **VO-9** stejná jako pro systém, který obsahoval komerční kobaltnatý sikativ o koncentraci 0,1 hm. % Co (4,5 h), Prodloužení počáteční fáze zasychání bylo pozorováno pouze pro mnohem nižší koncentrace (0,01 a 0,005 hm. %). To je dobře patrné hlavně z celkové doby zasychání, která byla pro oba systémy delší než 22 hodin. Také povrchová tvrdost je pro tyto systémy nižší (pod 50 %). Při použití **VO-9** o koncentraci 0,1 hm. % kovu není systém sice přesikativován, nicméně použitím takto vysoké koncentrace nedochází k významnému snížení celkové doby zasychání, a také nárůst povrchové tvrdosti není výrazný. Ve vývoji povrchové tvrdosti není v tomto případě významný rozdíl v působení **VO-9** a **Co - Nuodex**. Všechny systémy (vyjma nejnižších koncentrací **VO-9**) dosahovaly po 10 dnech měření podobných hodnot (cca, 23 %). Je nutné podotknout, že celková tvrdost samotného alkydu bez sikativu byla také poměrně vysoká (41,7 %).

Tabulka 20: Doba zasychání (τ) a relativní tvrdost (H_{rel}) alkydových filmů sikativovaných **VO-9** při různých koncentracích

Koncentrace kovu [hm. %]	Formulace	τ_1^a [h]	τ_2^b [h]	$H_{rel;10d}^c$ [%]	$H_{rel;100d}^d$ [%]
–	T50	>24	>24	4,6	41,7
0,1	VO-9/T50	0,5	3,2	23,0	57,0
0,03		1,5	4,5	23,3	55,9
0,01		0,3	22,9	18,9	49,1
0,005		5,2	22,6	14,9	41,1
–	S40	>24	>24	6,8	45,7
0,1	VO-9/S40	2,8	10,5	34,0	60,1
0,03		0,9	2,2	30,6	59,5
0,01		0,7	3,9	28,9	54,1
0,005		3,5	6,9	28,0	49,9
–	S50	>24	>24	2,4	33,8
0,1	VO-9/S50	1,6	5,5	28,6	56,4
0,03		1,5	3,3	25,0	54,1
0,01		4,1	14,3	18,7	47,8
0,005		16,6	23,1	17,0	44,3
–	S60	>24	>24	2,4	18,8
0,1	VO-9/S60	0,7	1,8	17,9	45,1
0,03		1,2	2,1	13,4	37,2
0,01		2,5	14,2	9,6	30,2
0,005		11,3	22,3	8,9	26,8

^aI, stupeň zasychání, ^bCelková doba zasychání, ^c Relativní tvrdost po 10 dnech, ^d Relativní tvrdost po 100 dnech

V případě alkydové pryskyřice **S40** bylo použitím **VO-9** dosaženo excelentních výsledků. Nejkratší celkové doby zasychání bylo dosaženo použitím koncentrace 0,03 hm. % kovu (2,2 h). Tento čas je o více než polovinu kratší, než jaký byl naměřen pro nejúčinnější koncentraci komerčního sikativu. Na rozdíl od předchozí pryskyřice tak i nejnižší koncentrace byly vysoce účinné a zasychaly velice rychle, kdy celkové doby zasychání byly srovnatelné nebo dokonce kratší ($\tau_2 = 3,9$ a $6,9$ h), než pro nejúčinnější koncentraci (0,06 hm. % kovu) komerčního sikativu. Systém, který obsahoval 0,1 hm. % V byl již přesikativován. To je patrné z prodloužení doby zasychání (jak τ_1 , tak i τ_2 dosahovaly výrazně vyšších hodnot 2,8 a 10,5 h). Povrchová tvrdost byla jako v případě **T50** srovnatelná pro všechny studované systémy a pohybovala se v rozmezí 60,1-49,9 %. Také vývoj relativní tvrdosti byl srovnatelný pro všechny použité koncentrace a nebyl zde patrný výrazný rozdíl v povrchové tvrdosti měřené po 10 dnech zasychání (Tabulka 20).



Graf 17: Relativní tvrdost alkydových pryskyřic sikativovaných **VO-9** a **Co - Nuodex** o různých koncentracích

Účinnost **VO-9** pro alkydovou pryskyřici **S50** je srovnatelná s formulacemi **VO-9/T50**. Také zde je neúčinnější koncentrace 0,03 hm. % s velmi krátkou celkovou dobou zasychání (3,3 h) což je o polovinu kratší než v případě neúčinnější koncentrace komerčního

kobaltnatého sikativu. Rozdíl oproti **T50** je v působení nejvyšší koncentrace vanadylového sikativu. Zatímco pro **T50** nebyl pro nejvyšší koncentraci pozorován efekt přesikativování, tak systém **S50** s nejvyšší koncentrací **VO-9** byl již mírně přesikativován, což se projevilo lehkým navýšením doby potřebné k celkovému zaschnutí modelového filmu (5,5 h). Také koncentrace 0,01 hm. % **V** dosáhla relativně krátké celkové doby zasychání (14,3 h). Nejnižší koncentrace (0,005 hm. %) byla stejně jako v případě **T50** jen velmi málo účinná a celková doba zasychání byla velmi dlouhá (23,1 h). Celková relativní tvrdost (měřená po 10 dnech) byla srovnatelná po všechny testované systémy, které obsahovaly stejnou koncentraci sikativu (Tabulka 20). Je zde však znatelný rozdíl ve vývoji povrchové tvrdosti, kdy byly zaznamenány poměrně výrazné rozdíly v průběhu zasychání, a to hlavně pro neúčinnější koncentrace, kdy tvrdost filmů, které obsahovaly **VO-9**, byla po 10 dnech měření o více než 5 % vyšší, než tomu bylo u modelových filmů, které obsahovaly komerční sikativ. Pro nižší koncentrace nebyl zaznamenán žádný rozdíl, a naopak filmy s komerčním sikativem dosahovaly nepatrně vyšších tvrdostí po 10 dnech měření.

V případě alkydové pryskyřice **S60** je rozmezí koncentrací vhodných pro aplikaci posunuto do vyšších hodnot (0,03 - 0,1 hm. %). V tomto rozmezí bylo dosaženo velmi krátkých časů zasychání (1,8 a 2,1 h). Tyto hodnoty jsou opět o více než polovinu kratší, oproti dobám zasychání, které byly naměřeny pro komerční kobaltnatý sikativ. Pro nižší koncentrace je situace obdobná jako v případě alkydové pryskyřice **S50**. Pro koncentraci 0,01 hm. % je celková doba zasychání delší než 14 hodin a pro nejnižší koncentraci byla celková doba zasychání velmi dlouhá (22 h). Relativní tvrdost byla pro tyto systémy obecně nižší oproti předchozím alkydovým pryskyřicím (nejvyšší hodnota byla 45,1 %). Nicméně hodnoty pro systémy o stejné koncentraci byly srovnatelné, a to jak konečná tvrdost, tak i tvrdost modelového filmu měřená po 10 dnech zasychání. Pouze konečná tvrdost modelového filmu, který obsahoval nejnižší koncentraci **VO-9**, byla poměrně nízká (26,8 %).

Jelikož **VO-9** vykazoval velmi dobrou sikativační aktivitu pro všechny použité alkydové pryskyřice při koncentraci 0,03 hm. % kovu na sušinu pojiva. Byly následující experimenty provedeny právě s touto koncentrací.

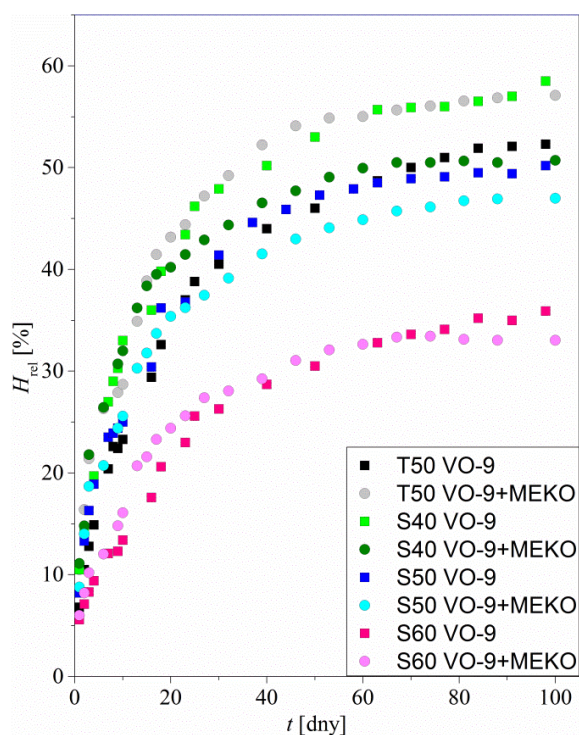
Působení sikativů v reálných nátěrových hmotách je ovlivněno celou řadou faktorů. Například přítomností pigmentů a různých aditiv. Jedním z aditiv, které výrazně ovlivňuje působení sikativů, jsou antioxidanty, které zabraňují tvorbě škráloupu na povrchu nátěrové hmoty během skladování. Aby bylo možné zjistit jak se **VO-9** chová v přítomnosti těchto antioxidantů, byla provedena měření s v současné době nepoužívanějším antioxidantem metyletylketoximem (**MEKO**, Exkin). Naměřené výsledky jsou přehledně uvedeny

v tabulce 21. Ze získaných dat je zřejmé, že **MEKO** nemá žádný vliv na sikačivní aktivitu **VO-9**. To je dobře patrné z časů zasychání, kdy většina formulací obsahující **MEKO** dosahoval kratších časů τ_1 a τ_2 a také vyšší tvrdosti po 10 dnech měření oproti systémům, které **MEKO** neobsahovaly. Jedinou nevýhodou je nižší celková tvrdost filmů, které obsahovaly **MEKO**. Nicméně jsou tyto formulace vhodné pro aplikaci a to proto, že systémy s antioxidantem dosahovaly podstatně vyšších tvrdostí, než tomu bylo u systémů, které neobsahovaly žádný sikačiv. Chování systémů, které obsahovaly **MEKO** naznačují, že jeho antioxidační vlastnosti zabraňují tvorbě tenké pevné vrstvy na povrchu filmu, a tím zlepšují difúzi kyslíku do celého objemu filmu a tím urychlují zasychání alkydové pryskyřice v počátečních fázích. Nižší celková tvrdost je pravděpodobně způsobena inhibicí radikálů vznikajících v průběhu autooxidačních reakcí.

Tabulka 21: Efekt **MEKO** na sikačivní aktivitu **VO-9**.

Formulace	τ_1^a [h]	τ_2^a [h]	$H_{rel;10d}^a$ [%]	$H_{rel;100d}^a$ [%]
VO-9/T50/MEKO	1,8	5,4	28,7	57,1
VO-9/S40/MEKO	0,5	1,8	32,0	50,7
VO-9/S50/MEKO	1,2	3,2	25,6	47,0
VO-9/S60/MEKO	0,8	4,0	16,1	33,0

^a Experimenty byly provedeny s koncentrací vanadu 0,03 hm. %, koncentrace **MEKO** byla 0,2 hm. %



Graf 18: Relativní tvrdost modelových filmů s obsahem **VO-9** a **MEKO**

Stejně jako v předchozích případech, byl mechanismus působení **VO-9** studován pomocí FTIR spektroskopie. Experimenty byly provedeny na všech čtyřech alkydových pryskyřicích. Koncentrace **VO-9** byla 0,03 hm. % V na sušinu pojiva. Tato koncentrace, jak je zmíněno výše, je nejvhodnější pro všechny alkydové pryskyřice. Naměřené výsledky byly porovnávány s **Co - Nuodex**, a to jak při stejné koncentraci kobaltu, tak i s optimální koncentrací pro jednotlivé alkydové pryskyřice. Všechna naměřená data jsou uvedena v tabulce **22** a v grafu **19** jsou znázorněny časové změny IR spekter pro jednotlivé alkydy pro různé oblasti vlnočtů.

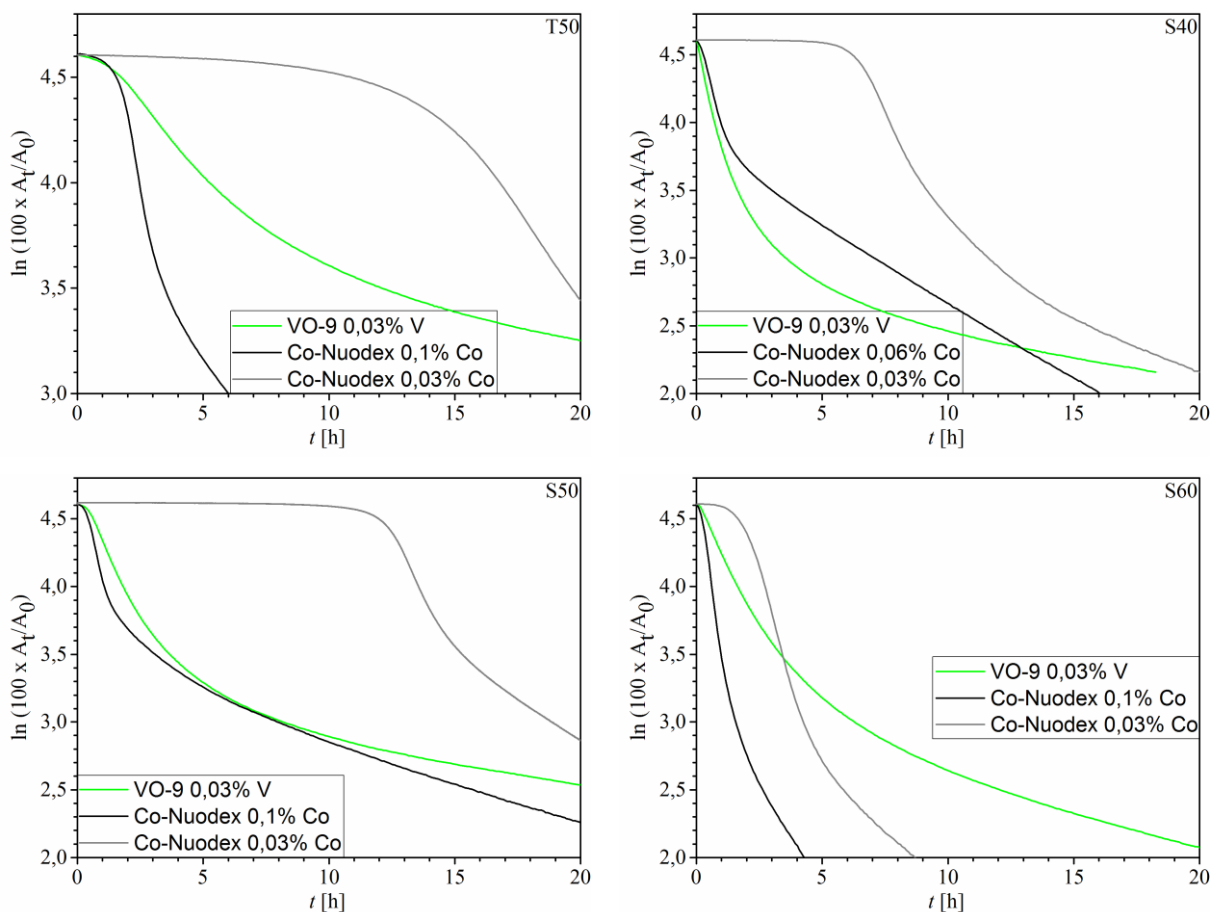
Hodnota rychlostní konstanty je silně závislá na typu alkydové pryskyřice. V případě alkydové pryskyřice **T50** (Graf **19**) byla nejvyšší rychlostní konstanta naměřena pro systém, který obsahoval nejvyšší koncentraci komerčního sikativu. V případě kdy byla koncentrace sikativů stejná, byly rychlostní konstanty pro oba systémy prakticky stejné. Vyšší sikativační aktivita **VO-9** při nižší koncentraci je způsobena kratší indukční periodou. Zatímco pro systém s obsahem **VO-9** byla hodnota indukční periody stejná jako v případě **Co - Nuodex** o ideální koncentraci (1,7 h), tak pro koncentraci 0,03 hm. % Co byla naměřena již poměrně dlouhá indukční perioda (13,4 h). Podobné výsledky byly získány i pro alkydovou pryskyřici **S50**. I zde byla nejvyšší hodnota rychlostní konstanty naměřena pro **Co - Nuodex** při nejvyšší koncentraci a i zde pro obě stejné koncentrace byla hodnota rychlostní konstanty prakticky stejná. Rozdíl je však v délce indukční periody, Zatímco pro **T50** byla naměřena indukční perioda i pro systém, který obsahoval **VO-9**, tak v případě **S50** nebyla indukční perioda u systému s **VO-9** pozorována. Na rozdíl od kobaltnatého sikativu kdy byla naměřena (i když jen velmi krátká 0,5 h) i pro optimální koncentraci sikativu. V případě nižší koncentrace **Co - Nuodex** byla indukční perioda již poměrně dlouhá (10,0 h).

Tabulka 22: Sikativační aktivita **VO-9** v tenké alkydové vrstvě měřená pomocí FTIR spektroskopie.

Koncentrace kovu [hm. %]	Formulace	$k_{CH,max}^a$ [h ⁻¹]	t_{max}^a [h]	t_{conj}^b [h]	IT^c [h]
0,03	VO-9/T50	0,16	2,8	14,5	1,7
0,1	Co - Nuodex/T50	0,75	2,3	4,0	1,7
0,03		0,18	17,9	22,5	13,4
0,03	VO-9/S40	0,97	0,3	1,9	– ^d
0,06	Co - Nuodex/S40	0,79	0,6	2,0	– ^d
0,03		0,43	7,5	10,5	6,2
0,03	VO-9/S50	0,45	1,0	3,5	– ^d
0,1	Co - Nuodex/S50	1,39 ^d	1,4 ^d	2,4 ^d	0,5
0,03		0,43 ^d	13,3 ^d	15,8 ^d	10,0
0,03	VO-9/S60	0,43	0,6	4,2	– ^d
0,1	Co - Nuodex/S60	1,56	0,6	1,4	– ^d
0,03		0,74	3,0	4,1	1,9

^a Maximální rychlostní konstanta ($k_{CH,max}$) pozorována v čase t_{max} , ^b Čas kdy je dosaženo maximální koncentrace dvojných konjugovaných vazeb, ^c Indukční perioda, ^d Nebyla pozorována,

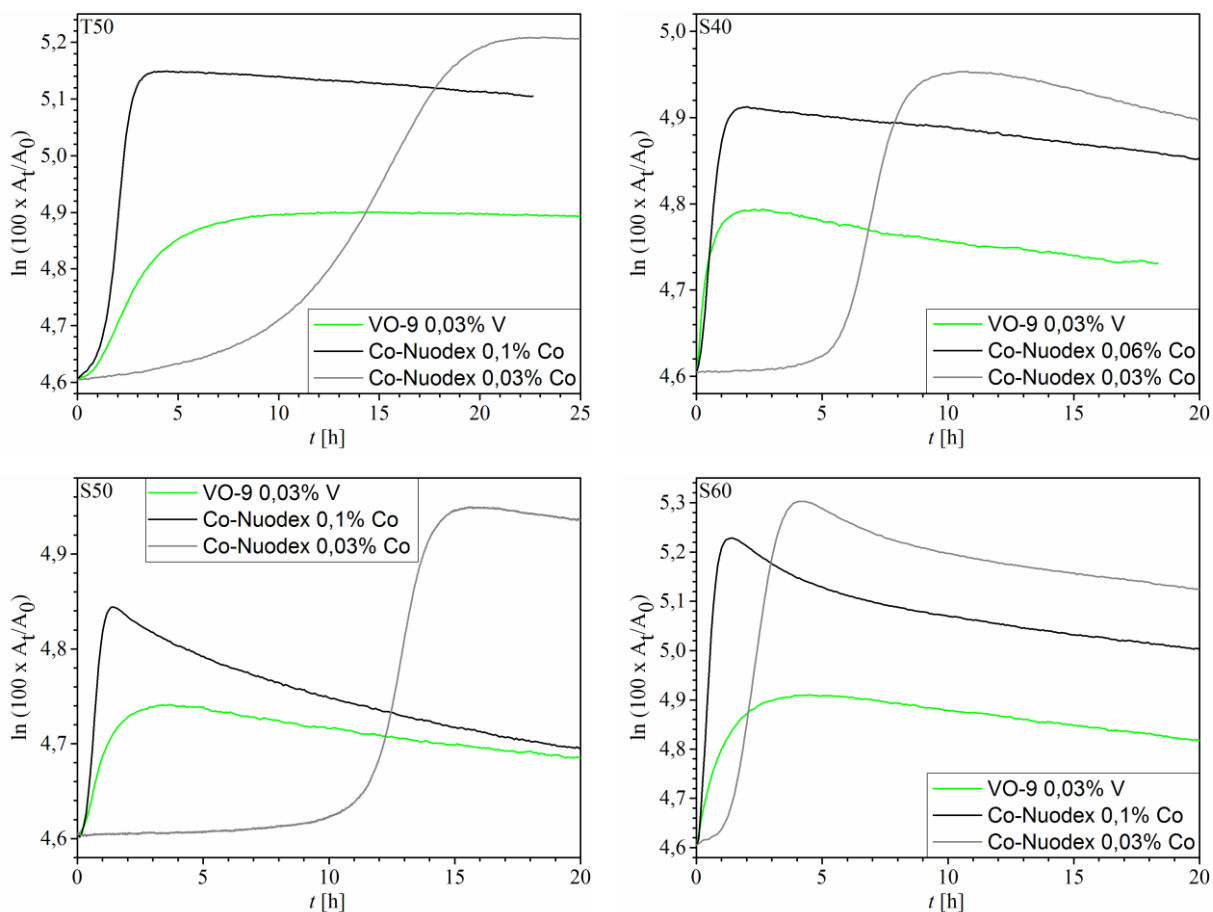
Tento rozdíl patrně způsobuje rozdíl v celkové době zasychání obou optimálních koncentrací pro tuto alkydovou pryskyřici. V případě alkydové pryskyřice **S40** byla rychlostní konstanta pro systém **VO-9** o koncentraci 0,03 hm. % vyšší než v případě kobaltnatého sikativu o ideální koncentraci (0,06 hm. % Co). U koncentrace 0,03 hm. % Co byla naměřena opět poměrně dlouhá indukční perioda (6,2 h) a také rychlostní konstanta byla podstatně nižší než v případě **VO-9**. Tyto výsledky jsou v souladu s trendy, které byly nalezeny při měření doby zasychání a relativní tvrdosti, kdy filmy, které obsahovaly **VO-9** dosahovaly podstatně lepších výsledků, než tomu bylo u filmů s komerčním kobaltnatým sikativem. Pro alkydovou pryskyřici **S60** byly nalezeny hodnoty v podstatě shodné s daty pro alkydovou pryskyřici **S50** (také celkové doby zasychání byly pro obě pryskyřice velmi podobné). Nicméně jsou zde velké rozdíly v hodnotách rychlostních konstant pro **Co - Nuodex**. Při optimální koncentraci (0,1 hm. %) byla rychlostní konstanta podstatně vyšší a také tento systém nevykazoval žádnou indukční periodu. Proto tyto výsledky nejsou v souladu se skutečnou sikativační aktivitou (hlavně celková doba zasychání je delší pro systémy s kobaltnatým sikativem).



Graf 19: Změna IR spektra alkydových pryskyřic v oblasti 3008 cm^{-1} , sikativovaných **VO-9** a **Co - Nuodex**

Tento rozdíl je patrně způsoben vyšší katalytickou aktivitou **VO-9** pro následující reakce autooxidace (rozklad hydroperoxidů). Toto tvrzení potvrzují hodnoty konverze substrátu potřebné k dosažení I. stupně a celkové doby zasychání. Zatímco pro systém, který obsahoval **VO-9**, byla hodnota konverze potřebné pro dosažení I. stupně (τ_1) a celkového zaschnutí filmu (τ_2) pouze 35% a 54%, tak pro optimální koncentraci **Co - Nuodex** byly tyto hodnoty podstatně vyšší (pro τ_1 61 % a pro τ_2 93 %). Tento trend byl pozorován i pro ostatní alkydové pryskyřice, které byly použity pro testování sikativační aktivity **VO-9**.

Graf 20 uvádí změnu intenzity IR spektra v oblasti $1010 - 945\text{ cm}^{-1}$, To tedy odpovídá deformační vibraci C-H v přítomnosti dvojných konjugovaných vazeb. Z těchto křivek je velmi dobře patrné, že v přítomnosti **VO-9** je maximum dosaženo jen velmi pozvolna a není tak výrazné oproti **Co - Nuodex**. Tyto výsledky naznačují, že při použití **VO-9** jako sikativu není rychlost bočních reakcí tak výrazná jako v přítomnosti **Co - Nuodex**.



Graf 20: Změna IR spektra alkydových pryskyřic v oblasti $1011-947\text{ cm}^{-1}$, sikativovaných VO-9 a Co - Nuodex

Stejně jako v předchozích případech, tak i pro VO-9 byla provedena EPR měření. Měření opět probíhala jak za pokojové teploty, tak i za snížené teploty (153 K), EPR spektrum VO-9 za pokojové teploty nevykazovalo osmiliniové spektrum, jak by se dalo očekávat, ale pouze jeden široký pás bez náznaku hyperjemného štěpení ($g_{\text{iso}}=1,958$) viz graf 21. Tvar spektra se nezměnil ani zředěním VO-9 nekoordinujícími rozpouštědly (např. toluen, chloroform, dichlormetan), což naznačuje, že se jedná o oligomerní strukturu, ve které dochází k magnetické interakci mezi dvěma nebo více vanadylovými centry. Tvar spektra odpovídá EPR spektru dimerické sloučeniny $[\text{V}(\mu\text{-ONep})(\text{ONep})_3]_2$, kde Nep = neopentyl. Tato struktura byla potvrzena rentgenovou analýzou [62]. To naznačuje, že i v tomto případě jsou dvě nebo více VO(IV) skupin spojeny můstkem karboxylových skupin z 2-etylhexanové kyseliny. Přítomnost oligomerních struktur je dále potvrzena chováním VO-9 v koordinujících rozpouštědlech (např. metanol). Tato spektra měřená za pokojové teploty již vykazují izotropické spektrum s hyperjemným štěpením typickým pro V(IV). Nicméně toto hyperjemné štěpení je stále načtené na širokém pásu VO-9, což naznačuje, že oligomerní

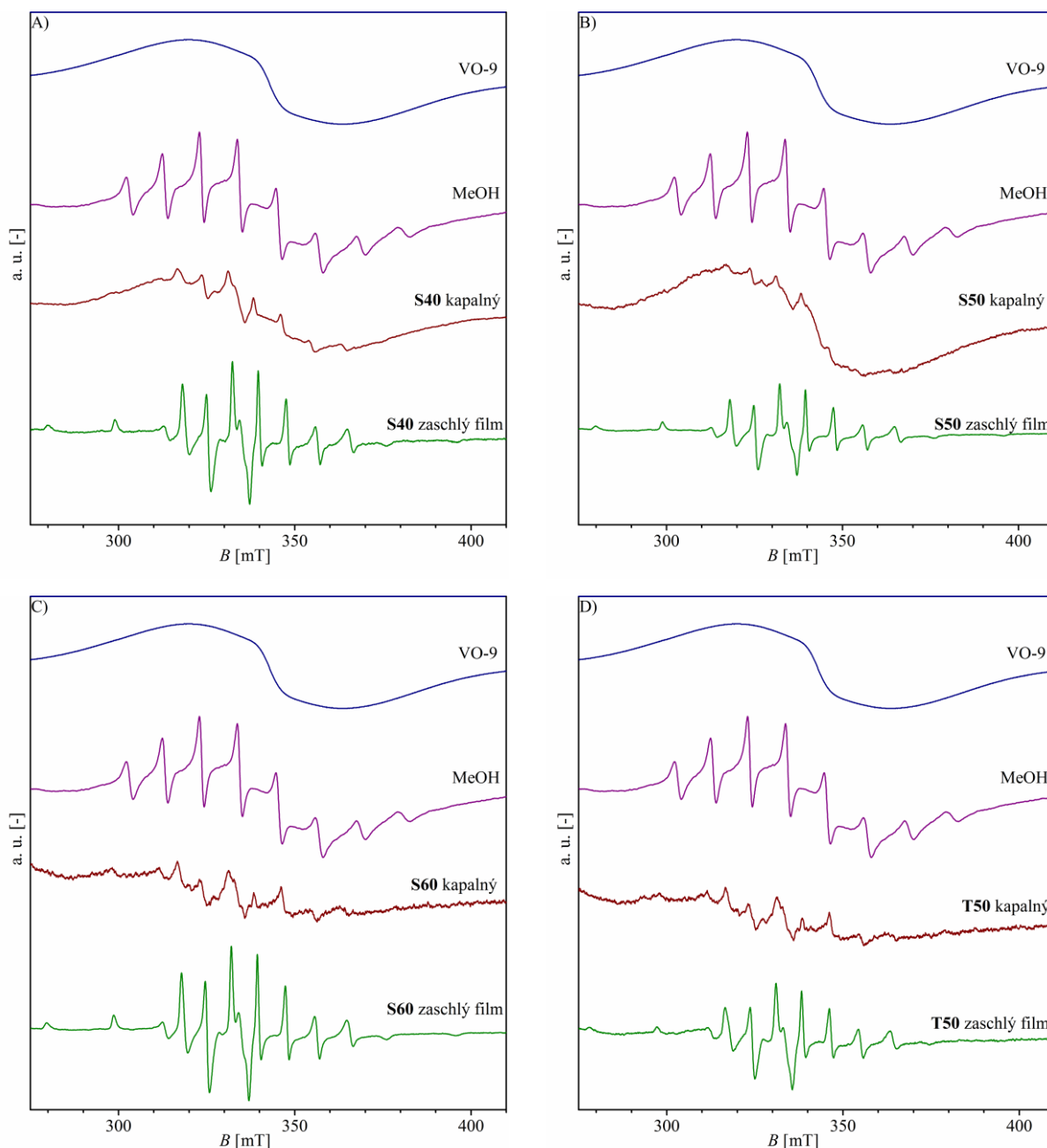
částice jsou působením metanolu rozštěpeny jen částečně na monomerní jednotky s následujícími EPR parametry $|A_{\text{iso}}| = 111,9 \cdot 10^{-4} \text{ T}$ a $g_{\text{iso}} = 1,964$ viz graf **21**.

EPR spektrum **VO-9** rozpuštěné v alkydu **S40** (0,03 hm. %), měřené při pokojové teplotě nám opět dává jeden široký pás, ale je na něm dobře patrné hyperjemné štěpení anizotropního spektra ($g = 1,958$). V průběhu zasychání intenzita hyperjemného štěpení roste, zatímco intenzita širokého pásu postupně klesá. Tyto výsledky naznačují, že v průběhu autooxidace dochází k pomalému rozpadu oligomerních komponent. Spektrum měřené po 10 dnech zasychání má již charakter čistě anizotropní, a to z důvodu úplného rozpadu oligomerů. Spektrum se skládá ze dvou osmiliniových sérií, což odpovídá hyperjemnému tenzoru axiální symetrie, která je typická pro tetragonální pyramidu oxovanadičitých sloučenin. Elementy magnetických tenzorů, získaných ze spektra systému **VO-9/S40** ($|A_{\parallel}| = 193,7 \times 10^{-4} \text{ T}$; $|A_{\perp}| = 74,6 \times 10^{-4} \text{ T}$; $g_{\parallel} = 1,935$; $g_{\perp} = 1,981$) jsou prakticky stejné pro všechny ostatní použité alkydové pryskyřice (viz tabulka **23**). To naznačuje, že nejbližší koordinační okolí vanadu je velmi podobné ve všech případech. Nicméně aktivní sloučenina se zřejmě nepatrně liší od předchozích testovaných sloučenin (**VO-1 - 3**), což je evidentní z vyšší symetrie hyperjemného štěpení tenzoru a vyšší hodnoty vypočítané konstanty $|A_{\text{iso}}|$, ale je zřejmě stejná jako v případě sloučenin **VO-6-8**.

Tabulka 23: Konstanty hyperjemného štěpení (10^{-4} T) a g-faktor **VO-9**

	$ A_{\parallel} $	$ A_{\perp} $	g_{\parallel}	g_{\perp}	$ A_{\text{iso}} ^b$	g_{iso}^b
VO-9						1,958
VO-9/MeOH ^a					111,2	1,967
VO-9/T50	194,1	74,1	1,935	1,981	114,1 ^b	1,966 ^b
VO-9/S40	193,7	74,6	1,935	1,981	114,3 ^b	1,966 ^b
VO-9/S50	193,7	74,6	1,935	1,981	114,3 ^b	1,966 ^b
VO-9/S60	194,3	75,3	1,935	1,981	114,9 ^b	1,966 ^b

^a Uvedeny parametry pouze pro látky s hyperjemným štěpením, ^b Hodnoty $|A_{\text{iso}}|$ a g_{iso} jsou vypočítány z následujících vzorců: $|A_{\text{iso}}| = (|A_x| + |A_y| + |A_z|) / 3$ and $g_{\text{iso}} = (g_x + g_y + g_z) / 3$.



Graf 21 EPR spektra A) S40; B) S50; C) S60; D) T50

Stejně jako v předchozích případech vanadylových sloučenin, tak i **VO-9** má tmavě zelenou barvu. Proto bylo provedeno měření barevnosti. Měření bylo provedeno na bílém emailu, kde jako pigment byla použita titanová běloba anatasového typu (OKP = 20 %). Koncentrace sikativu byla 0,03 hm. % V na sušinu pojiva. Naměřená data jsou uvedena v tabulce **24**. Z výsledků je dobře patrné, že výsledné filmy jsou žlutší v porovnání s nesikativovaným filmem. To je dobře patrné z vyšší hodnoty Δb^* . Tyto výsledky bohužel naznačují, že v případě komerčního využití by byl **VO-9** použitelný jen pro tmavě

pigmentované nebo transparentní laky, kdy při použití takto nízké koncentrace je změna výsledné barevnosti zanedbatelná.

Tabulka 24: Změna barevnosti filmu použitím **VO-9** jako sikativu

Koncentrace kovu [hm. %]	Formulace	$\Delta L^*{}^a$ [%]	$\Delta a^*{}^a$ [1]	$\Delta b^*{}^a$ [1]
0,03	VO-9/T50	-0,21	-0,13	0,92
0,03	VO-9/S40	-0,06	-0,07	0,86
0,03	VO-9/S50	0,15	-0,06	1,29
0,03	VO-9/S60	-0,31	-0,12	0,29

^a Rozdíl v barevnosti ve stupnici CIELAB je vztažen k alkydové pryskyřici obsahující TiO₂, **T50**: L* = 96,75, a* = -1,39, b* = 2,42; **S40**: L* = 96,57, a* = -1,44, b* = 2,25; **S50**: L* = 96,66, a* = -1,27, b* = 2,36; **S60**: L* = 96,75, a* = -1,43, b* = 2,45.

4 ZÁVĚR

Sikativy na bázi přechodných kovů, jsou látky, které se používají pro urychlení zasychání oxopolymeračně zasychajících pojiv. V současné době jsou nejčastěji používané sikativy na bázi organických kobaltnatých solí (např. 2-etylhexanoát kobaltnatý). V současné době jsou tyto sloučeniny klasifikovány jako CMR2 – reprotoxické a v budoucnu by mohly být překlasifikovány jako karcinogen 1B třídy. To by vedlo k zákazu použití těchto sloučenin.

Proto byla tato práce zaměřena na snížení koncentrace kobaltnatého sikativu pomocí sekundárního sikativu na bázi molybdenu a v další fázi na jeho kompletní nahrazení vanadylovými komplexy. Celkem byla otestována 1 sloučenina molybdenu (**Mo-1**) a 9 sloučenin vanadu (**VO 1-9**).

V první fázi byla testovaná organokovová sloučenina molybdenu **Mo-1**. Ta sama o sobě nemá výraznou sikativační aktivitu. Nicméně je možné ji použít jako sekundární sikativ v kombinaci s komerčním kobaltnatým sikativem. Bylo dosaženo daleko lepších výsledků, než jakých dosáhl samotný kobaltnatý sikativ o stejné celkové koncentraci. To by umožnilo výrazné snížení koncentrace kobaltnatého sikativu v nátěrových hmotách. Byly provedeny kontrolní měření s podstatně jednodušším Mo komplexem, a to **Mo-oktoátem**. Měření odhalila, že jednoduché karboxyláty molybdenu nemají stejné účinky na zasychání alkydové pryskyřice. V porovnání s **Mo-1** jsou jeho účinky podstatně horší. Pomocí FTIR spektroskopie byl zkoumán mechanismus sikativačních účinků **Mo-1**. Z výsledků je zřejmé, že **Mo-1** urychluje rozpad hydroperoxidů, ale nekatalyzuje jejich tvorbu, a proto **Mo-1** funguje pouze v několika prvních hodinách zasychání alkydové pryskyřice a po vyčerpání přítomných hydroperoxidů je sikativační aktivita výrazně nižší. Dále bylo zjištěno, že ve směsných systémech s kobaltnatým sikativem fungují jednotlivé katalytické systémy nezávisle na sobě a nebyl nalezen žádný synergický efekt. Zkrácení doby zasychání u směsných systémů je pak způsoben zkrácením indukční periody, která se objevuje při zasychání alkydových pryskyřic katalyzovaných malým množstvím kobaltnatého sikativu. To by umožnilo až trojnásobné snížení koncentrace kobaltu v alkydových pryskyřicích.

V druhé části disertační práce zaměřené na kompletní nahrazení kobaltnatého sikativu v alkydových pryskyřicích oxovanadičovými sloučeninami byly jako první testovány jednoduché acetylacetonáty (**VO 1-3**). Tyto sloučeniny vykazují velmi dobrou sikativační aktivitu. V porovnání s komerčním sikativem byly dosaženy podobné časy zasychání a relativní tvrdosti jako u **Co - Nuodex**, ale za použití podstatně nižší koncentrace, než jaká byla použita u komerčního sikativu. Nevýhodou těchto sloučenin je jejich horší rozpustnost

v nepolárních rozpouštědlech. Tento problém byl vyřešen zavedením lineárního alkylového řetězce na acetylacetonátový ligand. V rámci disertační práce bylo připraveno a charakterizováno pět různých derivátů modifikovaných alkylovým substituentem (**VO 4 - 8**). Pro dosud nepopsané sloučeniny **VO-6**, **VO-7** a **VO-8** byla určena molekulární struktura pomocí monokrystalické rentgenové difrakce. Díky zvýšené rozpustnosti bylo možné testovat sikativační aktivitu těchto sloučenin na alkydových pryskyřicích o různé olejové délce (**S40** - alkyd o krátké olejové délce, **S50** - alkyd o střední olejové délce a **S60** - alkyd o dlouhé olejové délce). Stejně jako předchozí sloučeniny mají velmi dobrou sikativační aktivitu. Jako nejúčinnější pro všechny 3 typy alkydových pryskyřic se jeví sloučeniny **VO 6 – 8** (oxo-bis(3-n-butyl-penta-2,4-dionato)vanadičný komplex, oxo-bis(3-n-hexyl-penta-2,4-dionato)vanadičný komplex a oxo-bis(3-n-oktyl-penta-2,4-dionato)vanadičný komplex). To patrně souvisí s jejich velmi dobrou rozpustností, což je velmi dobře patrné u alkydové pryskyřice **S60**. Velmi podobné chování bylo zjištěno pro poslední testovanou sloučeninu vanadyl oktoát (**VO-9**). Jde o strukturní analog ke komerčnímu kobaltnatému sikativu. Vanadyl oktoát je velmi dobře rozpustný ve všech testovaných alkydových pryskyřicích, a to dokonce i v alkydové pryskyřici modifikované talovým olejem. Tato sloučenina má velmi dobrou sikativační aktivitu a při použití 0,03 hm.% dosahuje prakticky stejných výsledků jako komerční sikativ při koncentraci doporučené dodavatelem (0,1 hm. %). V porovnání s ostatními testovanými sloučeninami dosahovala **VO-9** nejlepších výsledků u všech testovaných alkydových pryskyřic. Proto byly provedeny měření s komerčním antioxidantem **MEKO** tak, aby byly simulovány formulace reálných nátěrových hmot na bázi alkydové pryskyřice. Bylo zjištěno, že tento antioxidant nemá prakticky žádný efekt na sikativační aktivitu vanadylových sloučenin. Výsledky, získané z měření kinetiky pomocí FTIR spektroskopie, naznačují, že mechanismus účinku vanadylových sloučenin je odlišný od komerčního kobaltnatého sikativu. Z měření je patrné, že vanadylové sikativy neovlivňují rychlost tvorby hydroperoxidů. Tato nevýhoda je ale kompenzována absencí indukční periody na počátku autooxidace. To se pak projevuje na kratší době zasychání oproti komerčnímu kobaltnatému sikativu, a to hlavně při nízkých koncentracích. Při takto nízkých koncentracích by bylo možné použít vanadylové sikativy do transparentních laků, kde by se při vyšších koncentracích negativně neprojevovalo jejich zelené zbarvení.

Z těchto výsledků je tedy dobře patrné, že testované vanadylové sloučeniny jsou perspektivní náhradou kobaltnatých sikativ v oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmotách.

5 LITERATURA

- [1] J. Mleziva, J. Šňupárek, Polymery výroba, struktura, použití, Sobotáles (2000), 172-184.
- [2] A. Hofland, Alkyd resins: From down and out to alive and kicking, Progress in Organic Coatings 73 (2012) 274-282.
- [3] V. A. Reddy, P. S. Sampathkumaran, P.H. Gedam, Effect of oil length fo alkyd on the physico-chemical properties of its coatings, Progress in Organic Coatings 14 (1986) 87-97.
- [4] Z. O. Oyman, W. Ming, R.van der Linde, Oxidation of model compound emulsion for alkyd paints under the influence of cobalt drier, Progress in Organic Coatings 48 (2003) 80-91.
- [5] J. Mallégol, A. M. Barry, E. Ciampi, P. M. Glover, P. J. McDonald, M. Wallin, A. Motiejauskaite, P. K. Weissenborn, Influence of drier combination on through-drying waterborne alkyd emulsion coating observed with magnetic resonance profiling, Journal of coatings technology 74 (2002) 113-124.
- [6] J. Beetsma, Alkyd emulsion paints: properties, challenges and solutions, Pigment and resin technology 27(1998) 12-20.
- [7] G. Östberg, M. Huldén, B. Bergenståhl, K. Holmberg, Alkyd emulsions, Progress in Organic Coatings 24 (1994) 281-297.
- [8] P. K. Weissenborn, A. Motiejauskaite, Emulsification, drying and film formation of alkyd emulsions, Progress in Organic Coatings 40 (2000) 253-266.
- [9] R. van Gorkum, E. Bouwman, The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes, Coordination chemistry reviews 249 (2005) 1709-1728.
- [10] J.C. Hubert, R.A.M. Vanderbosh, W.J. Muizelbelt, R.P. Klaasen, K.H. Zabel, Mechanistic study of drying of alkyd resins using(Z,Z)- and (E,E)-3,6-nonadiene as model substances, Progres in Organic Coating 31 (1997) 331.
- [11] M. D. Soucek, T. Khattab, J. Wu, Review of autoxidation and driers, Progres in Organic Coating 73 (2012) 435-454.
- [12] S. T. Warzeska, M. Zonneveld, R. van Gorkum, W. J. Muizebelt, E. Bouwman, J. Reedijk, The influence of bypyridine on the drying of alkyd paints: a model study, Progress in Organic Coatings 44 (2002) 243-248.
- [13] D. Lison, M. De Boeck, V. Verougstraete, M. Kirsch-Volders, Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds, Occupational and Environmental Medicine 58 (2001) 619-625.

- [14] M. De Boeck, M. Kirsch-Volders, D. Lison, Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 533 (2003), 135-152.
- [15] J-Z. Wu, E. Bouwman, J. Reedijk, Chelating ligands as powerful additives to manganese driers for solvent-borne and water-borne alkyd paints, *Progress in Organic Coatings* 49 (2004) 103-108.
- [16] Z. O. Oyman, W. Ming, F. Micciché, E. Oostveen, J. van Haveren, R. van der Linde, A promising environmentally-friendly manganese-based catalyst for alkyd emulsion coatings, *Polymer* 45 (2004) 7431-7436.
- [17] J. Skalsky, Preparation and application of drying agents in paints, *Progress in Organic Coatings* 4 (1976) 137-160.
- [18] D. Veselý, V. Stava, P. Kalenda, Catalytic effects of transition metals in the form of the salts of organic acids in the cross linking of alkyds, *Pigment & Resin Technology* 37 (2008) 67-72.
- [19] F. Micciche, J. van Haveren, E. Oostveen, W. Ming, R. van Linde, Oxidation and oligomerization of ethyl linoleate under the influence of the combination of ascorbic acid 6-palmitate/iron-2-ethylhexanoate, *Applied Catalysis A: General* 297 (2006) 174-181.
- [20] F. Micciche, J. van Haveren, E. Oostveen, J. Laven, W. Ming, Z. O. Oyman, R. van Linde, Oxidation of methyl linoleate in micellar solutions induced by the combination of iron(II)/ascorbic acid and iron(II)/H₂O₂, *Archives of Biochemistry and Biophysics* 443 (2005) 45-52.
- [21] F. Micciche, M. A. van Straten, W. Ming, E. Oostveen, J. van Haveren, R. van Linde, J. Reedijk, Identification of mixed-valence metal clusters in dryer solutions for alkyd-based paints by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), *International Journal Mass Spectrometry* 246 (2005) 80-83.
- [22] V. Stava, M. Erben, D. Vesely, P. Kalenda, Properties of metallocene complexes during the oxidative crosslinking of air drying coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 799.
- [23] P. Kalenda, Apparent activation energies for curing reactions in unsaturated polyesters in the presence of ferrocene or ferrocene derivatives, *European Polymer Journal* 30 (1994) 605.
- [24] P. Kalenda, Ferrocene and some of its derivatives used as accelerators of curing reactions in unsaturated polyester resins, *European Polymer Journal* 31 (1995) 1099.

- [25] P. Kalenda, J. Holeček, D. Veselý, M. Erben, Influence of methyl groups on ferrocene on rate of drying of oxidizable paints by using model compounds, *Progress in Organic Coatings* 56 (2006) 111.
- [26] S. J. F. Erich, J. Laven, L. Pel, H. P. Huinink, K. Kopinga, Influence of catalyst type on the curing process and network structure of alkyd coatings, *Polymer* 47 (2006) 1141-1149.
- [27] J. Mallégol, J. Lemaire, J.-L. Gardette, Drier influence on the curing of linseed oil, *Progress in Organic Coatings* 39 (2000) 107-113.
- [28] F. H. Rhodes, K. S. Chen, Vanadium compounds as driers for linseed oil, *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 (1922) 222-223
- [29] G. Link, D. Edelmann, E. Stumpp, International patent US006063841 (A), 2000
- [30] O. Lefebvre, Ch. Schaller, P. Degott, E. Müller, International patent US20100162909 (A1) 2010
- [31] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann: Oxford, 1996
- [32] R. P. Klaasen, R. P. C. van der Leeuw, Fast drying cobalt-free high solid alkyd paints, *Progress in Organic Coatings* 55 (2006) 149-153.
- [33] O. Preininger, J. Honzík, J. Vinklár, M. Erben, The effect of $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$ on drying solvent-borne alkyd paints, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 292-297.
- [34] Brown, J. M., *Molecular Spectroscopy*, Oxford University Press, 1998
- [30] M. Erben, D. Veselý, J. Vinklár, J. Honzík, Acyl-substituted ferrocenes as driers for solvent-borne alkyd paints, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353-354 (2012) 13-21.
- [36] O. Preininger, J. Vinklár, J. Honzík, T. Mikysek, M. Erben, A promising drying activity of environmentally friendly oxovanadium(IV) complexes in air-drying paints, *Progress in Organic Coatings* 88 (2015) 191-198.
- [37] Wertz, J.E., Bolton, J.R.: *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, New York, McGraw-Hill Book Company 1972
- [38] O. Preininger, J. Honzík, P. Kalenda, J. Vinklár, Drying activity of oxovanadium(IV) 2-ethylhexanoate in solvent-borne alkyd paints, *Journal of Coatings Technology and Research* 13 (2016) 479-487

- [39] O. Preininger, I. Charamazová, J. Vinklárek, I. Císařová, J. Honzíček, Oxovanadium(IV) complexes bearing substituted pentane-2,4-dionate ligands: Synthesis, structure and drying activity in solvent-born alkyd, *Inorganica Chimica Acta* 462 (2017) 16-22
- [40] C. Freund, W. Herrmann, F.E. Kühn, Organorhenium and Organomolybdenum oxides as heterogenised catalysts, *Topics in Organometallic Chemistry* 22 (2007) 39-77
- [41] L.F. Veiros, C.A. Gamelas, M.J. Calhorda, C.C. Romão, Chemoselective sulfide and sulfoxide oxidation by CpMo(CO)₃Cl/HOOR: a DFT mechanistic study, *Organometallics* 30 (2011) 1454-1465
- [42] M. Abrantes, A.M. Santos, J. Mink, F.E. Kühn, C.C. Romão, A simple entry to (η^5 -C₅R₅)chlorodioxomolybdenum(IV) complexes (R = H, CH₃, CH₂Ph) and their use as olefin epoxidation catalysts, *Organometallics* 22 (2003) 2112-2118
- [43] P. Neves, C.C.L. Pereira, F.A.A. Paz, S. Gago, M. Pillinger, C.M. Silva, A.A. Valente, C.C. Romão, I.S. Gonçalves, Cyclopentadienyl molybdenum dicarbonyl η^3 -allyl complexes as catalyst precursors for olefin epoxidation. Crystal structures of Cp'Mo(CO)₂(η^3 -C₃H₅) (Cp' = η^5 -C₅H₄Me, η^5 -C₅Me₅, *Journal of Organometallic Chemistry* 695 (2010) 2311-2319
- [44] S.B. Goldhaber, Trace element risk assessment: Essentiality vs. toxicity, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 38 (2003) 232-242
- [45] D.G. Heijerick, L. Regoli, W. Stubblefield, The chronic toxicity of molybdate to marine organisms. I. Generating reliable effects data, *Science of The Total Environment* 430 (2012) 260-269
- [46] G. Licini, V. Conte, A. Coletti, M. Mba, C. Zonta, Recent advances in vanadium catalyzed oxygen transfer reaction, *Coordination Chemistry Reviews* 255 (2011) 2345-2357
- [47] M. Kirihaara, Aerobic oxidation of organic compounds catalyzed by vanadium compounds, *Coordination Chemistry Reviews* 255 (2011) 2281-2302
- [48] S. Huber, M. Cokoja, F. E. Kühn, Historical landmarks of the application of molecular transition metal catalysts for olefin epoxidation, *Journal of Organometallic Chemistry* 75 (2014) 25-32
- [49] D. Ha, H. Joo, G. Ahn, M. J. Kim, S. J. Bing, S. An, H. Kim, K. G. Kang, Y. K. Lim, Y. Jee, Jeju ground water containing vanadium induced immune activation on splenocytes of low dosed γ -rays.irradiated mice, *Food and Chemical Toxicology* 50 (2012) 2097-2105
- [50] W.J. Muizebelt, J.C. Hubert, M.W.F. Nielen, R.P. Klaasen, K.H. Zabel, Crosslink mechanisms of high-solid alkyd resins in the presence of reactive diluents, *Progress in Organic Coatings* 40 (2000) 121-130

- [51] J.A.L. da Silva, J.J.R.F da Silva, A.J.L. Pombeiro, Oxovanadium complexes in catalytic oxidations, *Coordination Chemistry Reviews* 255 (2011) 2232-2248
- [52] M. Aschi, M. Crucianelli, A. Di Giuseppe, C. Di Nicola, F. Marchetti, Insights in the mechanistic features of catalytic oxidations of simple and conjugated olefins promoted by VO(acac)₂/H₂O₂ system, in acetonitrile: A Computational study, *Catalysis Today* 192 (2012) 56-62
- [53] B. Hessen, A. Meetsma, F. van Bolhuis, J.H. Teuben, Chemistry of carbon monoxide free monocyclopentadienylvanadium(I) alkene and alkyne complexes, *Organometallics* 9 (1990) 1925-1936
- [54] R.F. Campbell, J.H. Freed, Slow-motional ESR spectra for vanadyl complexes their model dependence, *Journal of Physical Chemistry* 84 (1980) 2668-2680
- [55] R.P. Dodge, D.H. Templeton, A. Zalkin, Crystal structure of vanadyl bisacetylacetonate. Geometry of vanadium in fivefold coordination, *Journal of Chemical Physics* 35 (1961) 55
- [56] F.E. Mabbs, D. Collison, *Electron paramagnetic resonance of d transition metal compounds*, Elsevier, Amsterdam 1992
- [57] J. Vinklárěk, J. Honzíček, J. Holubová, Inclusion compounds of cystostatic active (C₅H₅)₂VCl₂ and (CH₃C₅H₄)₂VCl₂ with α-, β- and γ-cyclodextrines: Synthesis, EPR study and microbiological behavior toward *Escherichia coli*, *Central European Journal of Chemistry* 3 (2005) 72-81
- [58] D.C. Crans, K.A. Wolf, K. Prusinskas, M.D. Johnson, E. Norkus, Metal speciation in health medicine represented by iron and vanadium, *Inorganic Chemistry* 52 (2013) 12262-12275
- [59] E. Shuter, S.J. Rettig, C. Orvik, Oxobis(2,4-pentadionato)vanadium(IV), a redetermination, *Acta Crystallographica C* 51 (1995) 12-14
- [60] S.S. Amin, K. Cryer, B. Zhang, S.K. Dutta, S.S. Eaton, O.P. Anderson, S.M. Miller, B.A. Reul, S.M. Brichard, D.C. Crans, Chemistry and insulin-mimetic properties of bis(acetylacetonate)oxovanadium(IV) and derivatives, *Inorganic Chemistry* 39 (2000) 406-416
- [61] J. Lindeboom, Air-Drying high solid alkyd pants for decorative coatings, *Progress in Organics Coatings* 34 (1998) 147-151
- [62] D.M. Reis, K.C.M. Westrup, G.G. Nunes, A. Barison, R.R. Ribeiro, E.L. de Sá, D.L. Hughes, J.F. Soares, Vanadium-Lithium alkoxides: Synthesis, structure, spectroscopic characterization and accidental degradation of silicone grease, *Journal of the Brazil Chemical Society* 20 (2009) 613-626